

TESIS DE MAESTRÍA

**“Degradación fotocatalítica de colorantes usando
nanopartículas de titania soportadas en
materiales metal-orgánicos basados en hierro”.**

Presenta

I.Q. Diana Carolina García Martínez

Para obtener el grado:

Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Asesoras:

Dra. Elizabeth Rojas García
Laboratorio de Catálisis, ESIQUIE, IPN

Dra. Ana Marisela Maubert Franco
Área de Química de Materiales, UAM-A

Marzo 2018

DEDICATORIA

A mi madre Lidia por apoyarme en todo momento, por hacer el papel de madre y padre, por ser mi amiga, por los valores que me ha inculcado, por no dejarme caer y ayudarme a levantar en las adversidades de la vida.

A mi hermano Gustavo por ser mi cómplice y amigo. Estaré eternamente en deuda por el apoyo incondicional, por la vida de sacrificios y esfuerzos, por sus palabras de aliento.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Autónoma Metropolitana** por permitirme realizar este logro, cumplir una de mis metas y llenarme de aprendizajes.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado

Agradezco muy especialmente a mis asesoras las **Doctoras Ana Marisela Maubert Franco y Elizabeth Rojas García** por creer en mí, y haberme brindado la oportunidad de desarrollar la investigación de mi tesis de maestría, por el apoyo, compromiso y facilidades que me fueron otorgadas. También por los consejos y por compartirme sus conocimientos.

Al **Dr. Fernando Rubio Marcos** por su gran asesoría y amabilidad a lo largo de mi estancia de investigación en el Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España.

A mi **familia** porque sin ellos no hubiera logrado llegar hasta donde estoy y siempre estar cuando los necesitaba. Gracias por los grandes momentos que hemos compartido y ser una gran familia, llena de amor y felicidad.

A las personas que son importantes en mi vida, me han guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Le agradezco a la **vida** por haberme permitido vivir hasta este día.

RESUMEN

Los colorantes cuando son descargados a los ríos y mares a través de las aguas residuales que produce la industria textil principalmente, representan un enorme daño al ecosistema, dado que por sí solos no son capaces de degradarse. Es necesario el desarrollo de nuevos métodos que permitan eliminar los colorantes de manera efectiva como la degradación fotocatalítica, utilizando fotocatalizadores y luz solar. Los materiales denominados redes metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) los cuales son una nueva clase de materiales cristalinos formados por la unión de clústeres metálicos a través de ligandos orgánicos, son una buena alternativa como fotocatalizadores ya que presentan diferentes propiedades como: elevada versatilidad estructural y de composición, altas superficies específicas y volúmenes de poro, diferentes tamaños de poro, centros metálicos expuestos y flexibilidad de la estructura.

En el presente trabajo se sintetizaron cinco diferentes MOFs: (MIL-53 (Fe), MIL-100 (Fe), MIL-101 (Fe), 235 (Fe) y Fe-BTC) por el método hidrotermal/solvotermal y mecanoquímico. Se sintetizaron nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2) a partir del método de sonoquímica que fueron usadas para ser incorporadas en las MOFs con el objetivo de incrementar sus propiedades fotocatalíticas en la reacción de degradación de colorantes. Los materiales sintetizados se caracterizaron utilizando diferentes técnicas analíticas tales como: difracción de Rayos -X, espectroscopia UV-Vis, Raman e IRTF y microscopia electrónica de barrido.

Los materiales compositos fueron utilizados en la degradación del colorante Negro Reactivo 5, Orange II e Índigo Carmín, mostrando excelentes resultados al lograr degradar la mayor cantidad de los colorantes. A pesar de que todos los materiales presentaron excelente actividad fotocatalítica, las MOF MIL-100 (Fe) presentaron el mayor porcentaje de degradación y mayor velocidad de degradación en menor tiempo.

CONTENIDO

RESUMEN	7
CONTENIDO	9
INTRODUCCIÓN	13
CAPÍTULO I	16
ANTECEDENTES.....	16
1.1 Problemática en el medio ambiente	17
1.2 Colorantes	18
1.2.1 Colorante Orange II	19
1.2.2 Colorante Índigo o azul ácido 74	20
1.2.3 Colorante Reactivo Negro 5.....	20
1.2.4 Técnicas de degradación de contaminantes	22
1.3 Materiales metal-orgánicos (MOFs).....	23
1.3.1 Síntesis de MOFs.....	24
1.4 Síntesis mecanoquímica	25
1.4.1 Síntesis mecanoquímica de MOFs.....	26
1.5 Fotocatálisis	27
CAPÍTULO II	29
1. Justificación.....	30
2. Hipótesis	31
3. Objetivos.....	31
3.1 Objetivo General	31
3.2 Objetivos específicos	31
CAPÍTULO III	33
1. Material y Equipo	34
1.1 Reactivos.....	34
1.2 Equipo y material.....	34

2. Metodología experimental	35
2.1 Síntesis de las MOFs	35
2.1.1 Método solvothermal/hidrotermal	36
2.1.1 Método mecanoquímico	38
2.2 Síntesis las nanopartículas de TiO ₂	39
2.3 Síntesis de los materiales soportados TiO ₂ /MOF método solvothermal/hidrotermal.	40
2.4 Síntesis de los materiales soportados TiO ₂ /MOF método de mecanoquímica	41
2.5 Caracterización de los materiales.....	41
2.6 Reacción fotocatalítica convencional	42
2.6.1 Determinación de las condiciones óptimas de la reacción	42
2.5.2 Evaluación catalítica convencional	48
CAPÍTULO IV	49
RESULTADOS Y DISCUSIONES	49
1. Caracterización	50
1.1 Difracción de Rayos X	50
1.1.1 Nanopartículas de TiO ₂	50
1.1.2 MOF 235 (Fe)	51
1.1.3 MOF Fe-BTC	52
1.1.4 MOF MIL-100 (Fe)	54
1.1.6 MOF MIL-53 (Fe)	57
1.2 Espectroscopia UV-Vis	58
1.3 Análisis por espectroscopia Raman	60
1.3.1 MOFs sintetizados con ligando orgánico BTC.....	60
1.3.2 MOFs sintetizados con ligando orgánico BDC	62
1.4 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido	65
1.4.1 MOF Fe-BTC	65
1.4.2 MOF MIL-100 (Fe)	66
1.4.3 MOF MIL-53 (Fe)	67
1.4.4 MOF MIL-101 (Fe)	67
1.4.4 MOF - 235 (Fe)	69
1.5 Análisis por espectroscopia IRTF.	71

1.5.1 MOFs sintetizadas con ligando orgánico BTC.....	71
1.5.2 MOFs sintetizados con ligando orgánico BDC	72
2. Reacción fotocatalítica.	74
2.1 Evaluación catalítica del Negro Reactivo 5	74
2.2 Evaluación catalítica del Orange II.....	81
2.3 Evaluación catalítica del Índigo.	85
2.4 Cinética y mecanismo de degradación de los colorantes.....	88
CONCLUSIONES.....	91
BIBLIOGRAFÍA.....	94
ANEXO A.....	103
ANEXO B.....	108
ANEXO C.....	112

INTRODUCCIÓN

En la actualidad y desde hace algunos años existe un deterioro ambiental que día con día va en continuo aumento, como el ocasionado en los ríos y lagos los cuales han sido objeto de una severa contaminación. Principalmente este problema es producto de las actividades humanas; sin embargo, el principal problema son las industrias las cuales generan grandes cantidades de aguas residuales que son desechadas a los ríos y mares contaminando éstos y causando graves problemas ambientales, de la salud y los sistemas acuáticos. Actualmente, un gran número de diferentes tipos de contaminantes orgánicos como los colorantes, fenoles, aceites, grasas, pesticidas, detergentes, productos farmacéuticos, etc., siendo los colorantes los más significativos dado que del total de los contaminantes de las aguas residuales representan del 17 al 80 %.

Los colorantes son moléculas muy complejas, químicamente muy estables, no degradables en agua y causantes de una severa contaminación. Uno de los retos importante es disminuir este problema. En las últimas décadas, se han reportado varios métodos de eliminación de colorantes, algunas industrias han aceptado éstos; sin embargo, no han sido del todo efectivas. Por lo que hay una necesidad enorme de encontrar tratamientos alternativos que sean eficaces y rentables para la eliminación de los colorantes [1]. El estudio y desarrollo de nuevos procesos en la ciencia han alcanzado buenos resultados, aunque de limitada producción y por ende de elevado costo.

Las tecnologías industriales para el tratamiento de aguas residuales en la actualidad, tales como la adsorción y la coagulación, pueden separar estos contaminantes, pero no por completo "eliminarlos" o "destruirlos" en compuestos orgánicos biodegradables o menos tóxicos [2]. Una alternativa ha sido utilizar la fotocatalisis por medio de catalizadores semiconductores logrando oxidar las moléculas orgánicas en productos menos tóxicos o llevar a cabo la mineralización completa de los mismos (H_2O y CO_2).

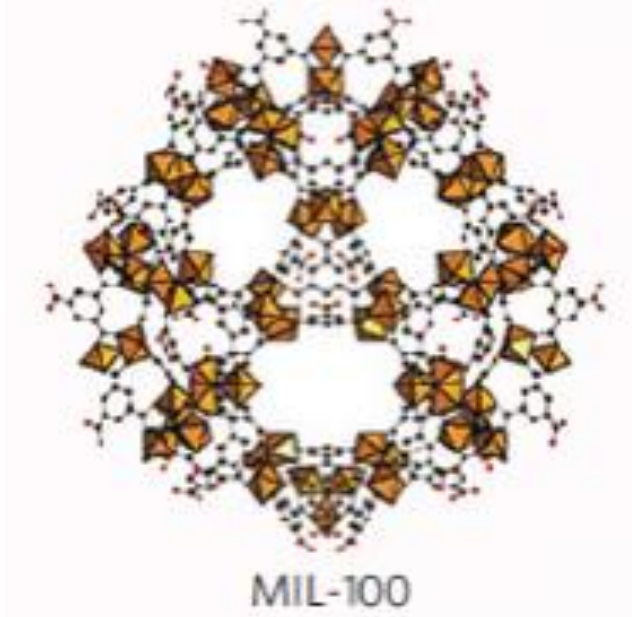
Hasta la fecha, el TiO_2 ha sido el fotocatalizador de mayor éxito debido a su alta eficiencia, bajo costo y disponibilidad. Las últimas investigaciones sobre nuevos materiales fotocatalíticos, ya sean semiconductores o no, han emitido una serie de posibles sustitutos, en especial en el caso de las aplicaciones que hacen uso de la luz solar [3].

La síntesis de nuevos materiales ha sido reconocida como el elemento más esencial en el avance de la tecnología, una amplia investigación en el diseño y síntesis de redes metal-orgánicas (MOF) ha dado lugar a numerosos desarrollos prácticos y conceptuales [4].

Las MOFs son una nueva clase de materiales cristalinos, que actualmente son de gran interés para diferentes aplicaciones. Recientemente, también se han examinado como fotocatalizadores para conducir un número de transformaciones orgánicas [5].

Lo anterior motivado en gran parte por una demanda de solucionar los problemas de contaminación, en vista de sus aplicaciones potenciales en la degradación de contaminantes orgánicos. Está claro que las denominadas MOFs proporcionan una oportunidad única para explorar nuevos catalizadores y lograr un buen rendimiento frente a la degradación de contaminantes orgánicos [2].

Como sociedad cada vez más conscientes del impacto ambiental de la actividad humana, también se está más consciente de la necesidad de desarrollar tecnologías de eficiencia energética más limpia. Durante mucho tiempo se ha reconocido que el uso a gran escala de disolventes orgánicos volátiles tiene importantes implicaciones para la contaminación del medio ambiente [6]. Por ello, la necesidad de nuevos métodos de síntesis como el método por mecanoquímica para las MOFs evitando el uso de disolventes han sido propuestos. Además, con este método de síntesis es posible obtener materiales nanoestructurados que le conferirán propiedades de suma importancia para ser aplicados como fotocatalizadores, como son: mayor área específica y menor tamaño de partícula. Por ello en el presente proyecto se sintetizaron diferentes MOFs basadas en hierro y materiales compósitos basados en nanopartículas de TiO_2 y MOFs mediante el método hidrotermal y mecanoquímico utilizando diferentes tipos de molinos. Éstos se caracterizaron para determinar sus propiedades fisicoquímicas y finalmente fueron evaluados en la reacción de degradación de colorantes.



CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Problemática en el medio ambiente

En la actualidad, como una consecuencia de la industrialización, el mundo enfrenta problemas de contaminación de aire, suelos y agua. Este problema se vuelve cada día más importante a pesar de que existen tratamientos de remoción de contaminantes y programas de reducción y disposición de residuos. En muchos de estos procesos, el problema se elimina solo parcialmente, por lo que la contaminación de ríos y mares va en incremento y el daño que esto está provocando es de una magnitud inimaginable. En las últimas dos décadas los contaminantes orgánicos que desechan las industrias no tienen un control, lo que ha llevado a que la contaminación del agua se vea severamente afectada.

Actualmente los colorantes en las aguas residuales están siendo un grave problema dado que las industrias como la textil, alimentos, curtido, impresión y papel utilizan grandes volúmenes de agua en su proceso; por lo tanto, se generan grandes cantidades de agua residual con una alta carga de colorantes [7]. Sin embargo, uno de los principales productores de las aguas residuales es la industria textil. Los colorantes en las aguas residuales generalmente representan solo una pequeña fracción de la carga orgánica de las aguas residuales; sin embargo, su color las hace estéticamente inaceptables, por lo que medidas rigurosas para regular el tratamiento de los efluentes en las industrias están siendo cada vez más estrictas [1]. Las aguas residuales originadas por colorantes suscita diferentes preocupaciones como:

- La absorción y reflexión de la luz solar que entra en el agua, interfiere más con el crecimiento de las bacterias a un nivel suficiente para degradar biológicamente impurezas en el agua.
- Obstrucción de las plantas depuradoras de aguas residuales.
- Los contaminantes orgánicos en las aguas residuales, son altamente tóxicos y difíciles de degradar.
- La coagulación de los colorantes produce sólidos en suspensión muy finos que bloquean las entradas a las agallas y a las estomas, impidiendo la respiración de la biota correspondiente. Así los cuerpos de agua concentran y acumulan colorantes que, por su estructura tan compleja, no pueden ser degradados de forma natural.

El Banco Mundial estima que del 17-20% de la contaminación industrial del agua proviene del teñido de textiles [8]. Las aguas residuales de las industrias textiles son un gran problema para las plantas de tratamiento convencionales en todo el mundo. La liberación de estas aguas residuales en ambientes naturales es muy problemático para los organismos acuáticos [9]. Las aguas residuales generadas por las industrias textiles se sabe que contienen cantidades considerables de colorantes no fijados, especialmente colorantes azoicos, y una gran cantidad de sales inorgánicas. Se ha estimado que más del 10% del colorante total es utilizado en los procesos de teñido mientras que el resto se libera al medio ambiente [8] [10]. Por ello es necesario el estudio de nuevos procesos que permitan eliminar de manera eficiente los contaminantes, que tanto están afectando al medio ambiente, a los seres humanos y animales. Además, la presencia de colorantes en el agua no solamente es un problema superficial, sino que interfieren en el proceso fotosintético que realizan algunos organismos [11].

1.2 Colorantes

Una enorme cantidad de sustancias son usadas actualmente para impartir color a una gran variedad de materiales como: fibras animales, vegetales y sintéticas y productos similares (lana, seda, algodón, lino, rayón, nailon, papel, cuero o pieles). Los colorantes pueden ser definidos como sustancias que tienen la capacidad de impartirle color a una fibra, sin verse afectado por factores como la luz, agua y jabones [12]. Actualmente cerca de 40,000 colorantes y pigmentos están listados en el índice de colores, los cuales consisten de alrededor de 7,000 diferentes estructuras químicas [13]. Sobre la base de la estructura química o cromóforo, de 20 a 30 grupos diferentes de colorantes se pueden discernir, siendo cuantitativamente los grupos más importantes los antraquinónicos, xenobióticos y otros más, (Tabla 1.) [14].

Dentro de los compuestos xenobióticos, los colorantes tipos azo son de importancia debido a que son ampliamente utilizados en diferentes sectores industriales como la fabricación de textiles, alimentos, cosméticos y fármacos [11]. Sin embargo, éstos son el mayor grupo de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil, ya que este sector utiliza del 60-70% de todos los colorantes tipo azo producidos [15].

Tabla 1. Clasificación de los colorantes textiles.

Clasificación química	Clasificación por uso
Azoicos	Ácidos
4	Básicos
Indigoídes	Dispersos
Sulfurosos	Directos
Heterocíclicos	Reactivos
Trifenilmetánicos	Sulfurosos

Se ha informado que aproximadamente el 20% de los colorantes azóicos enteros producidos en el mundo podrían perderse durante los procesos de tintura [16]. Un azo-colorante es un compuesto coloreado con la característica del grupo (-N=N-), el cual se asocia al anillo aromático, que es tóxico, carcinogénico y muy resistente a la biodegradación [17] [18].

1.2.1 Colorante Orange II

Entre los colorantes azoicos, el Orange II representa más de 15% de la producción mundial de colorantes utilizados en la industria de fabricación textil. Orange II es un tensioactivo aniónico clasificado como ácido. Es resistente a la degradación de la luz, la acción de O₂ y ácidos o bases comunes [15].

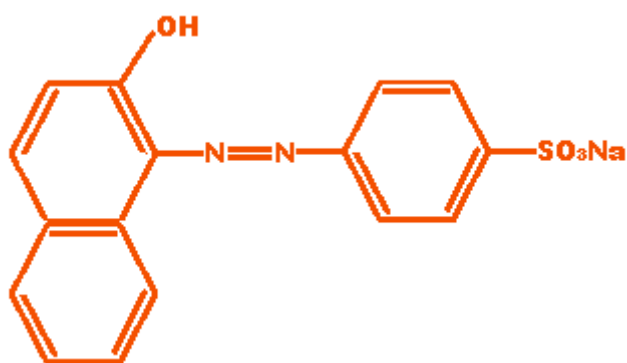


Figura 1. Estructura química de Orange II [15].

1.2.2 Colorante Índigo o azul ácido 74

El colorante azul índigo conocido como azul ácido 74, fórmula química $C_{16}H_{10}N_2O_2$; es uno de los colorantes más utilizado de la antigüedad, es el que da color a los jeans azules. La máxima absorbancia de este colorante en un disolvente polar es 611 nm, es muy estable a la luz y al calor. El azul índigo es prácticamente insoluble en agua ya que este tiene fuertes enlaces de hidrógeno inter e intra moleculares, pero ligeramente soluble en ácidos diluidos y disolventes polares como nitrobenzeno, fenol y dimetil sulfóxido [19].

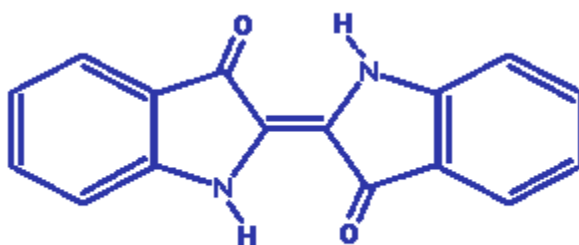


Figura 2. Estructura química del Índigo [20].

1.2.3 Colorante Reactivo Negro 5

El colorante Negro reactivo 5 (NR5) (Tetrasodio-4-amonio-5-hidroxi-3.6(Bis4-(2-(Sulfonatoox)Etilsulfonil)Fenil)Azo)-Naftaleno-2.7-disulfonato) es un di-azo sulfónico, compuesto por un complejo auxocrómo-cromóforo, constituido por el grupo azo y anillos aromáticos unidos a éste, esta interacción es la que determina la cantidad de luz absorbida y la intensidad del color. Por otro lado, el colorante presenta en su estructura un grupo de sodio ($+NaSO_2$), el cual determina la solubilidad del compuesto [21].

Tabla 2. Características del Negro Reactivo 5 [21].

Nombre genérico	Reactivo Negro 5
Grupo cromóforo	Azo
λ max	598 nm
Peso Molecular	991.8 g/mol

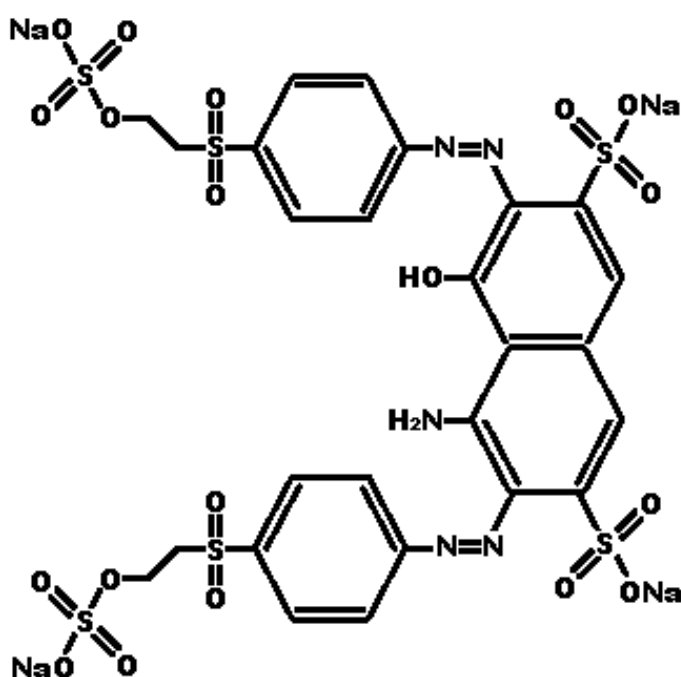


Figura 3. Estructura química del Negro Reactivo 5.

Negro Reactivo 5 (NR5), es uno de los colorantes reactivos más utilizados para el acabado textil [14], es un colorante orgánico muy tóxico, las aguas residuales sufren las consecuencias debido a que aproximadamente más del 15% de su contenido se desecha en éstas [7].

1.2.4 Técnicas de degradación de contaminantes

Hoy día existen tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, las cuales dependen en gran medida del tipo de efluente, así como del grado de tratamiento requerido para su reutilización. En la mayoría de los casos se emplean tratamientos convencionales, los cuales incluyen diversas etapas de separación física, como: cribado, desarenado, sedimentación, separación de grasas y aceites. Seguidos de procesos con o sin aireación, para finalmente ser sometidas a etapas de desinfección, como cloración, ozonación o UV. En los últimos años se han desarrollado opciones que proyectan una alta viabilidad en su aplicación [10].

Tabla 3. Ventajas y desventajas de algunos procesos de decoloración aplicados a agua residual textil [22].

Métodos	Descripción	Ventajas	Desventajas
Reacción Fenton	Reacción de oxidación usando $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II)}$	Decoloración de colorantes solubles e insolubles	Generación de lodo
Ozonación	Reacción de oxidación usando gas de ozono	Aplicación en estado gaseoso: no altera el volumen	Corta vida (20 min)
Fotoquímica	Reacción de oxidación usando $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$	No produce lodo	Formación de subproductos
Electroquímica	Reacción de oxidación usando electricidad	Descompone en compuestos no peligrosos	Alto costo de la electricidad
Carbón activado	Remoción de tinte por adsorción	Buena remoción de una variedad de colorantes	Muy costoso
Filtración por membranas	Separación física	Remoción de todos los colorantes	Producción de lodo concentrado

1.3 Materiales metal-orgánicos (MOFs)

Los materiales híbridos llamados Redes Metal-Orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) son una clase de materiales cristalinos que se obtienen a partir de la unidad de construcción secundaria (SBU por sus siglas en inglés) constituida de iones metálicos o clústeres y ligandos orgánicos bien definidos, conectados por enlaces de coordinación de fuerza moderada [23]. La capacidad de diseñar redes extendidas micro o mesoporosas e incorporar moléculas competentemente funcionales ha abierto la puerta a muchas aplicaciones potenciales a las MOFs [5].

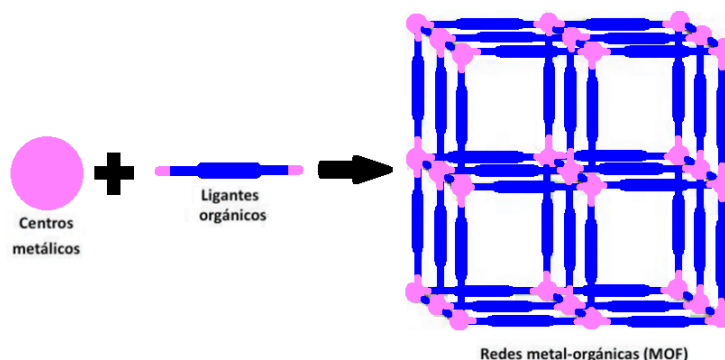


Figura 4. Estructura básica MOF

Las MOFs han probado ser materiales muy versátiles ya que, se pueden agregar diferentes funcionalidades, ya sea en su componente orgánico o en el clúster metálico por lo que su rango de aplicaciones ha ido desde la adsorción, separación de gases, catálisis y más recientemente la fotocatalisis, donde se han obtenido resultados muy prometedores. En la Tabla 4 se muestran algunas MOFs utilizadas en diferentes áreas.

Tabla 4. Aplicación de las MOFs

Aplicación	MOF	Descripción	Autor	Referencia
Almacenamiento	MOF-5	La primera MOF utilizada para almacenamiento de hidrógeno.	N.L. Rosi, J. Eckert,	[24]
Separación de gases	MOF PCN-13	Separación de O ₂ e H ₂ sobre N ₂ y CO.	S.Q. Ma, X.S. Wang,	[24]
Catálisis	MOF basado en metal-piridina	Como catalizador para la reacción de epoxidación de olefina.	So-Cho Hye Baoqing Ma	[25]
Fotocatálisis	MOF[Zn ₄ O(2,6-ndc) ₃ (DMF) _{1.5} H ₂ O) _{0.5} ·4DMF·7.5H ₂ O (UTSA-38)	Degradación de naranja de metilo en solución acuosa.	Das MC, Xu H, Chen B.	[2]

Las MOFs en los últimos años han atraído mucho interés por su potencial como catalizadores heterogéneos. Además de sus áreas de elevada superficie y volúmenes de poro, que facilitan la difusión y el contacto interfacial entre el sitio activo y los reactivos, gran parte del potencial de las MOF como catalizadores heterogéneos, se basa en la posibilidad de afinar su composición química, dimensiones de poro y ambiente químico en el interior de los poros, ya sea por la selección de las unidades de construcción apropiadas o por modificaciones post-síntesis. La alta flexibilidad en el diseño de las MOF's facilita la ingeniería de los sitios catalíticos del material [26].

1.3.1 Síntesis de MOFs

Por lo general, las MOFs se sintetizan a baja temperatura (<250 °C). La síntesis solvothermal/hidrotermal es el método más utilizado para sintetizar estos materiales [27] [28]. En conjunto con el agua (es el solvente utilizado con mayor frecuencia en las síntesis), los principales disolventes son alcoholes, formamidas dialquilo y piridinas. Los parámetros químicos pertinentes de la síntesis son: el pH

(principalmente ácido), las concentraciones de los precursores metálico y orgánico (que puede variar en un amplio rango) y la temperatura (parámetro fundamental) [29]. Las síntesis con el método solvotermal a menudo conducen a los problemas por el uso de disolventes donde estas moléculas se quedan ocluidas en la red. Debido a su efecto plantilla, la eliminación posterior del disolvente puede causar el colapso de la red [30].

Por lo que, la síntesis de las MOFs exigen el desarrollo de nuevos métodos utilizando tiempos cortos de reacción y altos rendimientos [31]. Además, se requiere que sean más ecológicas que las basadas en el método solvotermal convencional. La síntesis mecanoquímica tiene un potencial significativo en ese sentido, ya que ofrece tiempos de reacción cortos y evita el uso de grandes cantidades de solventes y de altas temperaturas [6].

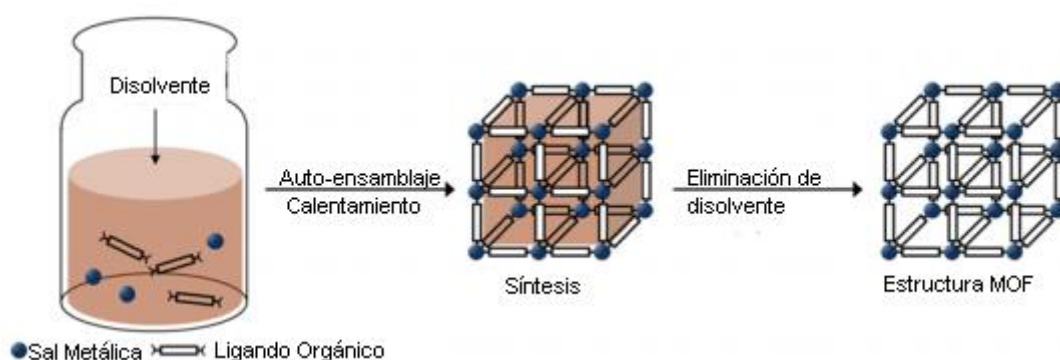


Figura 5. Síntesis hidrotérmica de estructuras MOF.

1.4 Síntesis mecanoquímica

La Mecanoquímica es la rama de la química del estado sólido, donde los enlaces intramoleculares se rompen mecánicamente [32]. La síntesis mecanoquímica se promueve principalmente por molienda a mano o molienda mecánica. La molienda mecánica se lleva a cabo generalmente, en un molino mezclador/agitador o en un molino planetario a una frecuencia de 5 a 60 Hz [33] [34]. La molienda mecánica proporciona mucha mayor energía, es más fiable y sofisticada que la molienda a mano, debido a que en el último método, puede darse el lujo variando los resultados experimentales, que dependen de la fuerza de molienda y la velocidad [35].

El inicio de las reacciones químicas por molienda de dos o más componentes sólidos juntos (mecanoquímica), es de mucho interés ya que evita el uso de disolventes, siendo un proceso “verde”, es decir amigable al medio ambiente [6]. Además, este método ha sido muy poco aplicado en la síntesis de las MOFs, por lo que lo hace de enorme interés en la síntesis de estos materiales; dado que, como sabemos a través de este método es posible obtener materiales nanoestructurados, los cuales presentan mejores propiedades fotocatalíticas.

Esta nueva forma de síntesis conduce directamente a los productos en forma de polvo. Por lo tanto, los materiales están listos para diversas aplicaciones sin la necesidad de tratamientos térmicos o químicos que requieren mucho tiempo [30].

1.4.1 Síntesis mecanoquímica de MOFs

La síntesis de una MOF porosa por reacción mecanoquímica se informó en 2006 [36]. Sin embargo, todavía es una técnica relativamente poco conocida. Se ha establecido que las redes metal-orgánicas (MOFs) se pueden preparar mecánicamente. Es importante ahora comprender este proceso con mayor detalle y comparar las propiedades de los materiales preparados mecanoquímicamente con los obtenidos mediante métodos en solución convencionales [37].

Belcher y col. han demostrado que la síntesis de las MOFs mediante mecanoquímica demostró que es una herramienta muy útil [38]. La síntesis mecanoquímica se demuestra que tiene claras mejoras sobre los métodos convencionales para la construcción de las MOF y algunos otros materiales [31] [39].

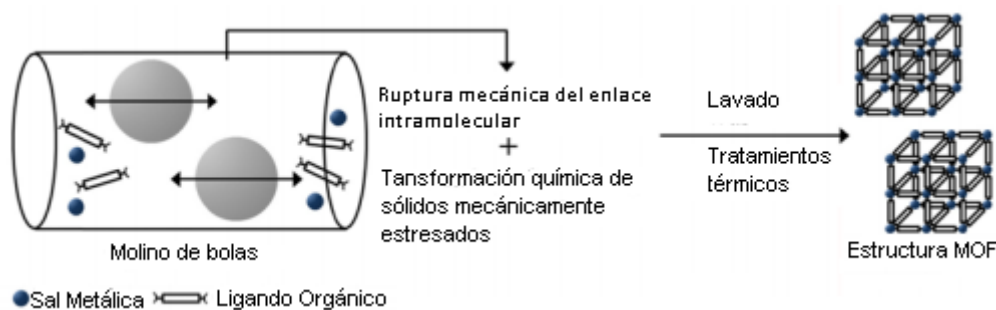


Figura 6. Síntesis mecanoquímica de estructuras MOF.

Actualmente, se está explorando el uso de óxidos de metales como precursores para la síntesis de las MOF, por ejemplo, se sabe que la molienda de ZnO con ácidos carboxílicos en presencia de pequeñas cantidades de líquido da fácilmente una MOF [28] [40]. Sin embargo, una desventaja notoria es que tienen una baja solubilidad por lo que se están analizando otros solventes para la construcción de las MOFs.

1.5 Fotocatálisis

La fotocatalisis se ha discutido en la literatura como un método alternativo para la limpieza de aguas contaminadas. Recientemente se han desarrollado aplicaciones industriales con energía solar, sistemas de ingeniería y metodologías de diseño de ingeniería [41].

El proceso de fotocatalisis está determinado por la formación de un par hueco-electrón, por la absorción de un fotón de longitud de onda menor que $h\cdot\gamma/E_g$, siendo E_g la energía del band gap, donde un electrón de la banda de valencia (Bv) es promovido a la banda de conducción (Bc), generándose un hueco (Figura 5) [10].

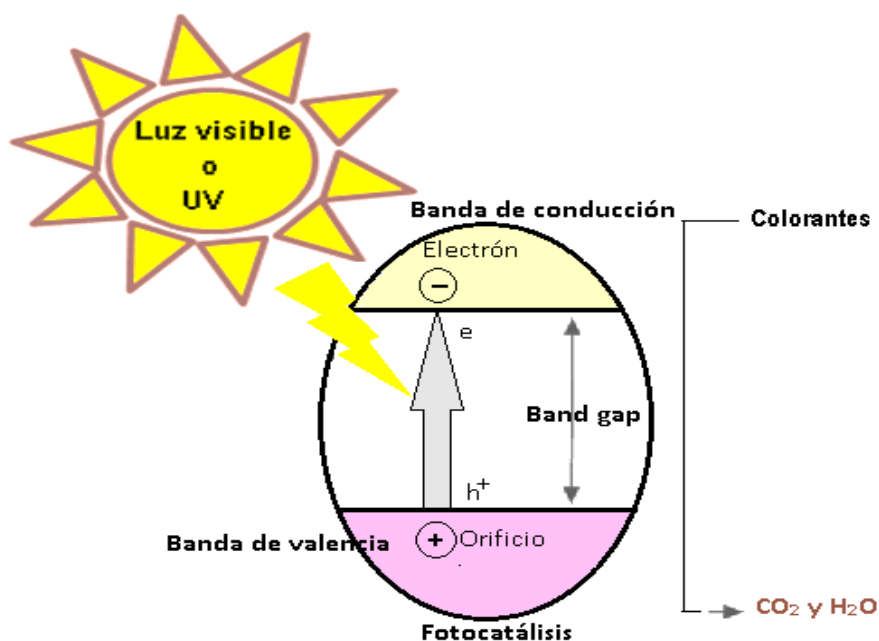


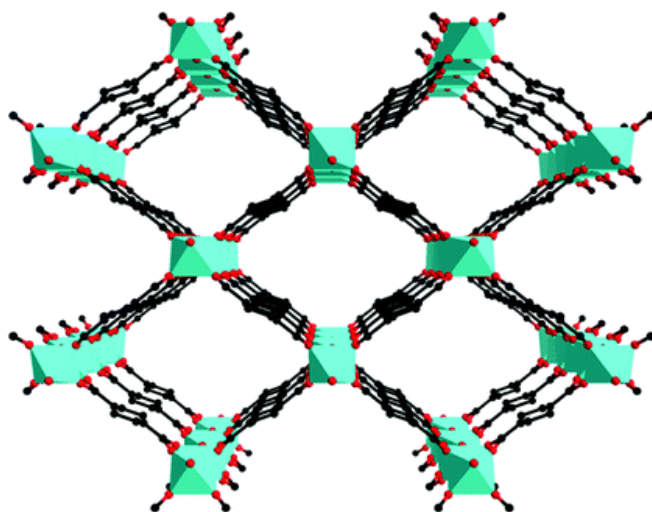
Figura 7. Proceso fotocatalítico [42].

La fotocátalisis heterogénea mediante el uso de catalizadores semiconductores tales como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP , y ZnS son eficientes en la degradación de contaminantes orgánicos completando la mineralización en CO_2 y H_2O .

A continuación, se mencionan las ventajas que presenta la fotocátalisis en aplicaciones como el tratamiento de aguas residuales: (1) funciona a temperatura y presión ambiente; (2) los compuestos orgánicos principales y los que se forman durante la degradación alcanzan la mineralización completa; (3) bajos costos de operación. Sin embargo, uno de los inconvenientes típicos de la fotocátalisis es que los fotocatalizadores que se utilizan normalmente no son muy estables bajo las condiciones de operación [2]. Por lo que idealmente una MOF, tomando en cuenta la enorme área específica que poseen estos materiales (hasta $10,000 \text{ m}^2/\text{g}$), posibilita el diseño de nuevos y diversos fotocatalizadores con diferentes respuestas y funcionalidades, desde la descomposición de colorantes hasta la obtención de hidrógeno [43].

Debido a su naturaleza altamente porosa, la naturaleza molecular de las MOFs ofrece ventajas sin precedentes para el diseño de fotocatalizadores eficientes, a diferencia de los semiconductores tradicionales, en los cuales su limitación principal radica en el hecho de que la superficie exterior disponible para la reacción es muy limitada. También, es importante destacar que a pesar de la naturaleza cristalina porosa de la MOF, la penetración de la luz y la dispersión no parece ser un problema. Se han logrado avances importantes para extender la absorción de luz por las MOFs, desde la radiación UV a la región del Visible [3]. Sin embargo, la fotoactividad de los MOF no es comparable a la de los semiconductores inorgánicos principalmente debido a la baja formación de carga fotogenerada y la baja eficiencia de separación de carga [44].

La porosidad y elevada área específica intrínseca de las MOFs puede facilitar la difusión de las moléculas de los contaminantes y de productos a través de sus canales abiertos, donde se encuentran los sitios catalíticos activos, alcanzando de este modo una alta eficacia en la reacción fotocatalítica [2].



MIL-53

CAPÍTULO II

1. Justificación

Debido a la escasez de agua en ciertas zonas del país, la situación actual en México es muy complicada, el gobierno ha implementado leyes con las que obliga a las industrias a tratar sus descargas y a trabajar con aguas de reúso, si sus procesos lo permiten [45]. Sin embargo, actualmente los procesos que están utilizando las industrias para el tratamiento de sus descargas son insuficientes, dado que los problemas de contaminación en los ríos y mares se están incrementando considerablemente. Por lo que es necesario el desarrollo de nuevos procesos que permitan contrarrestar este problema, como la fotocatálisis heterogénea que comprende versatilidad, economía y buenos resultados frente al manejo de los desechos principalmente en solución. Esta técnica nos ayudará a la oxidación de los colorantes Orange II, Índigo y Negro Reactivo 5 a productos menos nocivos para el medio ambiente. De aquí la necesidad de trabajar en nuevos materiales usados como catalizadores, que apunten al manejo adecuado y completo de los residuos; además de seguir la formación y degradación de los colorantes, se busca la identificación de los productos de oxidación parcial, resultantes del proceso, para asegurar que se ha evitado la producción de compuestos de mayor toxicidad.

Como ya se mencionó, las MOFs son una nueva clase de materiales cristalinos que en la actualidad se están empleando como fotocatalizadores. Por lo que, usando el método de mecanoquímica nos va permitir sintetizar estos materiales sin la necesidad del uso excesivo de disolventes y con mejores propiedades fisicoquímicas y texturales.

La combinación fotocatalítica de los materiales que incluyen las propiedades de TiO_2 con las fuertes propiedades de adsorción de algunas MOFs, pueden generar materiales compuestos con una mayor eficiencia catalítica y una mejor respuesta a la luz.

2. Hipótesis

El óxido de titanio es el fotocatalizador mayormente utilizado en la fotocatálisis, por sus buenas propiedades; así como, la versatilidad de las MOFs en diferentes aplicaciones, les está permitiendo a estos materiales ser empleados como fotocatalizadores. Así, la incorporación de titania (TiO_2) en las estructuras metal-orgánicas permitiría disminuir el band gap de las MOFs, lo que podría incrementar la actividad en dichos materiales debido a una mayor facilidad de los electrones de pasar de la banda de valencia a la banda de conducción y generar el par electrón-hueco, los cuales son los responsables de oxidar a los colorantes.

3. Objetivos

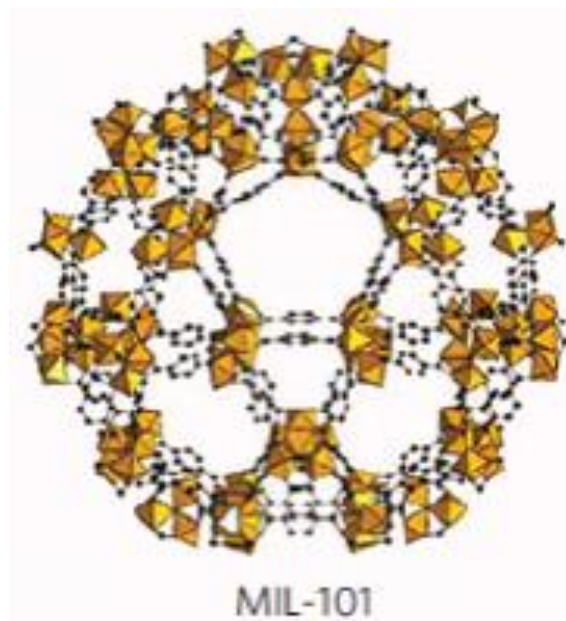
3.1 Objetivo General

Obtener materiales metal-orgánicos basados en hierro soportados con titania, con propiedades fotocatalíticas para la degradación de los colorantes (Orange II, Índigo y Negro Reactivo 5).

3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar los materiales metal-orgánicos mediante el método de síntesis: solvothermal/hidrotermal.
2. Sintetizar los materiales metal-orgánicos mediante el método de síntesis: mecanoquímico
3. Sintetizar los materiales de TiO_2 /MOFs mediante los métodos solvothermal/hidrotermal y mecanoquímico.
4. Caracterizar los materiales mediante diferentes técnicas analíticas como: Difracción de rayos-X (DRX), Microscopia electrónica de barrido (MEB), Espectroscopia UV-Vis, IRTF, Raman.

5. Evaluar los materiales en la degradación de los colorantes Orange II, Índigo y Negro Reactivo 5, bajo luz visible y condiciones de reacción constantes.



CAPÍTULO III

1. Material y Equipo

1.1 Reactivos

- Acetona 99.5% pureza (Sigma Aldrich)
- Ácido clorhídrico 38% pureza (Baker)
- Ácido Fluorhídrico grado analítico (Reasol)
- Ácido Trimésico 95% pureza (Sigma Aldrich)
- Ácido Tereftálico 98% pureza (Sigma Aldrich)
- Agua desionizada
- Anaranjado II 85% pureza (Sigma Aldrich)
- Cloruro de hierro (III) hexahidratado 98% pureza (Baker)
- Etanol 99.5% pureza (Sigma Aldrich)
- Hidróxido de sodio 98% pureza (Sigma Aldrich)
- Índigo Carmín 85% pureza (Sigma Aldrich)
- Isopropóxido de titanio 97% pureza (Sigma Aldrich)
- Metanol 99.9% pureza (Sigma Aldrich)
- Negro reactivo 55% pureza (Sigma Aldrich)
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado 98% pureza (Sigma Aldrich)
- N,N Dimetilformamida 99.5% pureza (Merk)
- Peróxido de hidrógeno en solución al 30% (Baker)

1.2 Equipo y material

- Autoclave.
- Bomba de agua sumergible.
- Bomba de vacío.
- Celda de cuarzo.

- Centrífuga.
- Difractómetro de Rayos-X (Philips X'Pert).
- Espectrofotómetro FT-IR (Thermo Scientific Nicolet 750).
- Espectrofotómetro Raman (Renishaw InVia).
- Espectrofotómetro UV-Vis (Varian Cary 1G).
- Estufa (Precision).
- Lámpara LED 50 W.
- Matraz de bola.
- Microscopio Electrónico de Barrido (Hitachi S-3500N).
- Molino con Ultrasonido.
- Molino Planetario de Bolas (Pulverisette 5).
- Mufla (Fumase 6000).
- Parrilla de agitación magnética (IKA C-MAG HS 7).
- pHmetro (Horiba).
- Pipeta de volumen regulable.
- Reactor de vidrio con reflujo (50 mL).
- Termómetro.
- Ultrasonido (Branson 1510).
- Ultrasonido alta potencia.

2. Metodología experimental

2.1 Síntesis de las MOFs

Se sintetizaron cinco MOFs: MIL-53 (Fe), MIL-100 (Fe), MIL-101 (Fe), MOF-235 (Fe) y Fe-BTC por los métodos hidrotermal/solvotermal y mecanoquímico. Así como también se les incorporaron pequeñas cantidades de TiO_2 (0.5, 1 y 2.5%) a cada una de las MOFs.

2.1.1 Método solvothermal/hidrotermal

La síntesis de las MOF se llevó a cabo de acuerdo con la descripción que se muestra a continuación para cada MOF:

- **MOF Fe-BTC.** Se pesaron 1.76 g del ligando orgánico ($C_9O_6H_6$, ácido trimésico) y 3.52 g de la sal metálica de hierro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) los cuales se disolvieron en 30 mL de DMF (N,N-Dimetilformamida). La mezcla fue colocada en un equipo de ultrasonido (Branson 1510) por 5 minutos. Posteriormente, se le añadieron 30 mL de etanol y se colocó 5 minutos más en el ultrasonido, enseguida se incorporaron 30 mL de agua desionizada y se puso 30 minutos más en el ultrasonido. La mezcla se colocó en un baño de arena a 85 °C por 24 horas. Finalmente, el sólido obtenido se filtró y lavó durante 3 días con metanol: posteriormente fue secado en una estufa a 80°C por 24 horas (Figura 8).

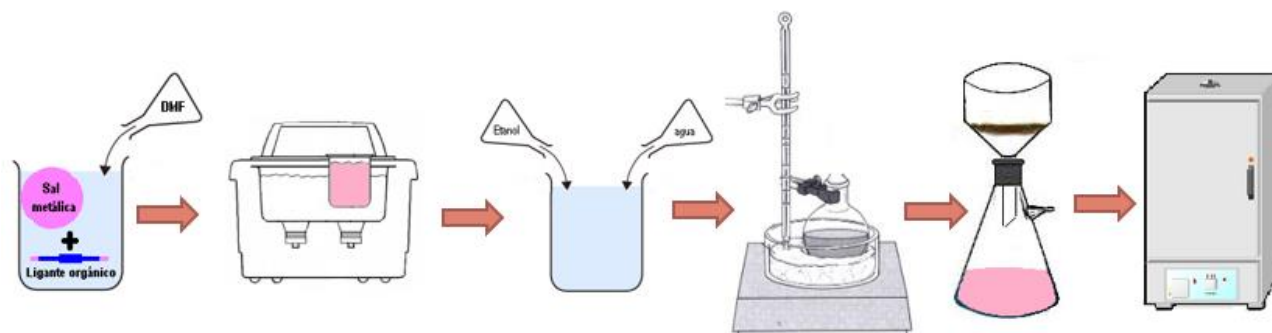


Figura 8. Síntesis hidrotérmica/solvotérmica con baño de arena.

- **MOF 235 (Fe).** Se pesaron 0.2 g del ligando orgánico ácido tereftálico ($C_8O_6H_6$) y 0.205 g de la sal metálica de hierro ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) las cuales se disolvieron en 60 mL de DMF y se agitaron durante 10 minutos. Se tomaron 30 mL de la mezcla y se le incorporaron 30 mL de etanol. La mezcla fue colocada en un autoclave de 100 mL a 85 °C por 24 horas (figura 9). Finalmente, el sólido obtenido se filtró y lavó por 3 días con una mezcla de DMF/etanol (1:5, v/v) posteriormente se secó en una estufa a 150 °C por 24 horas [46] [47].

- **MOF MIL-100 (Fe).** Se pesaron 1.6644 g del ligando orgánico ($C_9O_6H_6$) y 1.9464 g de la sal metálica de hierro ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$) las cuales se disolvieron en 60 mL de agua. La mezcla fue colocada en un autoclave de 100 mL a 130 °C por 72 horas. Finalmente, el sólido obtenido se filtró y lavó por 3 días con acetona posteriormente se secó al aire [48] [49].
- **MOF MIL-101 (Fe).** Se pesaron 0.412 g del ligando orgánico ($C_8O_6H_6$) y 1.350 g de la sal metálica de hierro ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$) las cuales se disolvieron en 30 mL de DMF. La mezcla fue colocada en un autoclave de 100 mL a 110 °C por 24 horas. Finalmente, el sólido obtenido se filtró y purificó con 50 mL de etanol a 60 °C por 3 horas posteriormente se secó en una estufa a 70°C por 30 minutos [26].
- **MOF MIL-53 (Fe).** Se pesaron 0.57 g del ligando orgánico ($C_8O_6H_6$) y 0.927g de la sal metálica de hierro ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$) las cuales se disolvieron en 66.08 mL de DMF y 0.1180 mL de HF relación molar 1:1:280:2. La mezcla fue colocada en un autoclave de 100 mL a 150 °C por 72 horas. Finalmente, el sólido obtenido se filtró y para eliminar el DMF se calentó en aire a 150 °C toda la noche, se lavó con agua desionizada durante pocas horas (1g de MIL-53 en 500 mL de H_2O) posteriormente se secó a temperatura ambiente toda la noche [50].

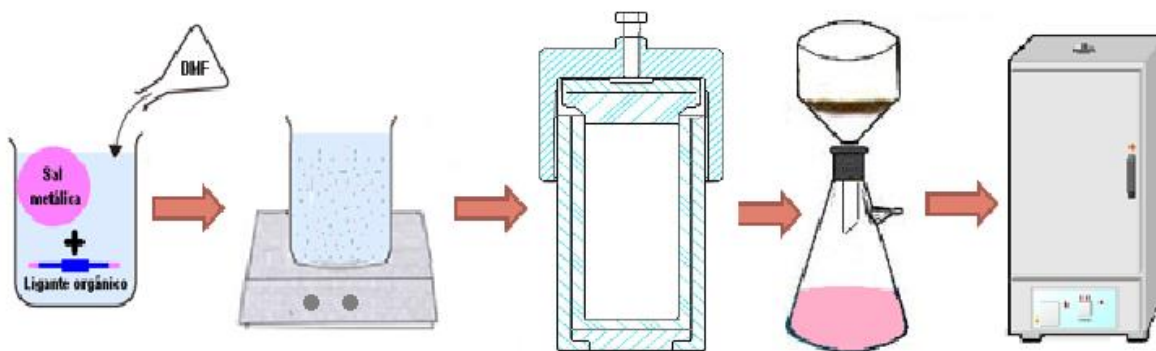


Figura 9. Síntesis hidrotérmica/solvotérmica con autoclave.

2.1.1 Método mecanoquímico

En el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) en Madrid, España, se llevó a cabo el desarrollo de una nueva metodología de trabajo para obtener las MOFs libres de solventes.

La síntesis de las MOFs se llevó a cabo de acuerdo con la descripción que se muestra a continuación para cada MOF:

- **MOF Fe-BTC.** Se pesaron 3.5 g del ligando orgánico ($C_9O_6H_6$, ácido trimésico) y 6.73 g de la sal metálica de hierro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$). La mezcla fue colocada en una vasija con 5 bolas de acero inoxidable; posteriormente, se colocó en el molino planetario de bolas (Pulverisette 5) durante 60 minutos. Finalmente, el sólido obtenido se lavó durante 3 días con metanol posteriormente se secó en una estufa a $80^\circ C$ por 24 horas (Figura 10).

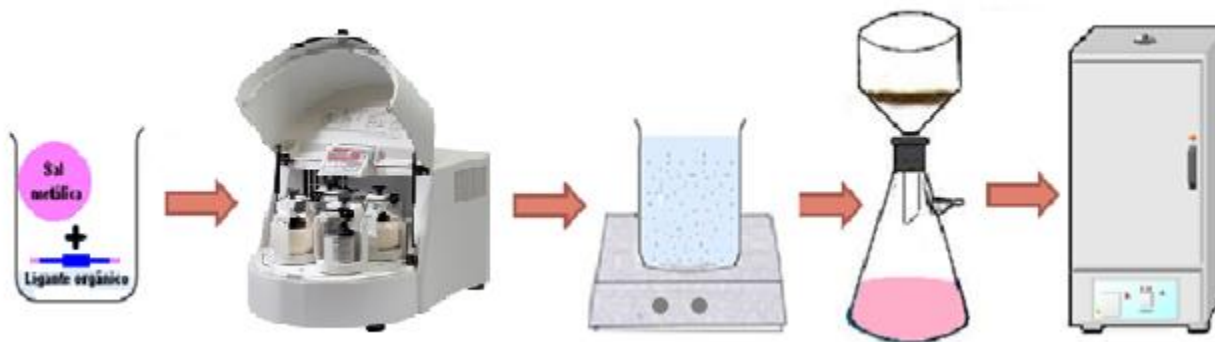


Figura 10. Síntesis mecanoquímica.

- **MOF MIL-101 (Fe).** Se pesaron 2.472 g del ligando orgánico ($C_8O_6H_6$) y de sal metálica de hierro ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$) 8.1 g. La mezcla fue colocada en una vasija con 5 bolas de acero inoxidable; posteriormente, se colocó en el molino planetario de bolas durante 6 horas. Finalmente, el sólido obtenido se purificó con etanol a $60^\circ C$ por 3 horas y después se secó en una estufa a $70^\circ C$ por 30 minutos [26].

- **MOF 235 (Fe).** Se pesaron las cantidades exactas del ligando orgánico ($C_8O_6H_6$) 5 g y de sal metálica de hierro ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$) 5.125 g. La mezcla fue colocada en una vasija con 5 bolas de acero inoxidable; posteriormente, se colocó en el molino planetario de bolas durante 24 horas. El sólido obtenido se lavó por 3 días con una mezcla de DMF/etanol (1:5, v/v). Finalmente, el sólido obtenido se seca en una estufa a 150 °C por 24 horas [46] [47].
- **MOF MIL-100 (Fe).** Se pesaron el ligando orgánico ($C_9O_6H_6$) 4.9932 g y la sal metálica de hierro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$) 5.8392 g. La mezcla fue colocada en una vasija con 5 bolas de acero inoxidable; posteriormente, se colocó en el molino planetario de bolas durante 3 horas. Finalmente, el sólido obtenido se lavó por 3 días con acetona y se secó al aire [48] [49].

La síntesis mecanoquímica todavía es una técnica relativamente poco conocida. Sin embargo, la metodología experimental propuesta para sintetizar los materiales resultó satisfactoria, se lograron sintetizar las MOF: MIL-101 (Fe), MIL-100 (Fe), MOF-235 (Fe) y Fe-BTC.

La síntesis mecanoquímica es una herramienta muy útil, se demuestra que tiene claras mejoras sobre los métodos convencionales para la construcción de las MOF, siendo este último un método más simple y rápido.

Es posible reemplazar el método hidrotermal/solvotermal por el método mecanoquímico de síntesis.

2.2 Síntesis de las nanopartículas de TiO_2

Las nanopartículas de TiO_2 se sintetizaron por el método sonoquímico. Se realizó una mezcla de 10 mL de acetona con 10 mL de metanol; posteriormente ésta se incorporó a 30 mL de isopropóxido de titanio. La mezcla obtenida se expuso a una radiación ultrasónica a 38 KHz por 50 minutos. A los 40 minutos de haber aplicado la radiación ultrasónica se añadieron gota a gota 1.5 mL de H_2O_2 ; al término de la incorporación se concluyó con los 10 minutos restantes de la radiación ultrasónica. El producto de síntesis obtenido se secó en una parrilla con agitación magnética a una temperatura no mayor a 120°C, hasta que se obtuvo el polvo libre de solvente. Éste se calcinó por 2 horas a 350°C en flujo de aire [51].

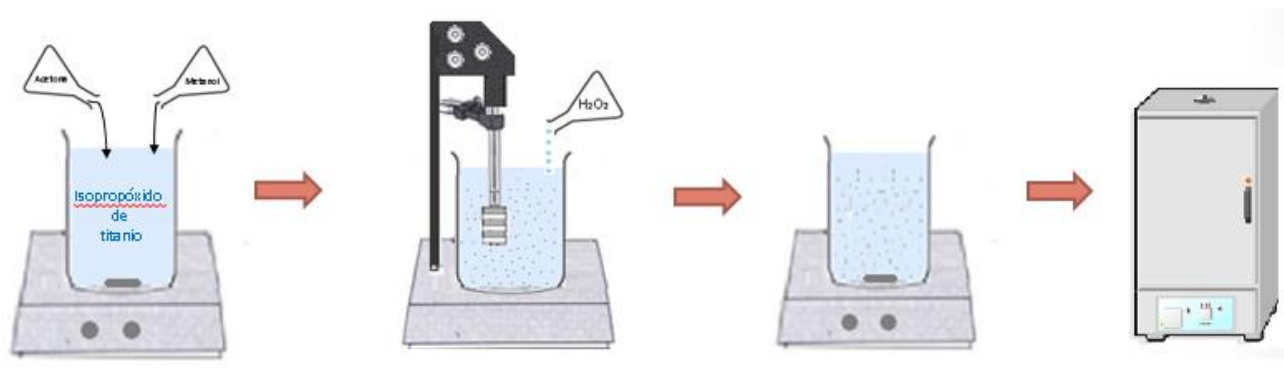


Figura 11. Síntesis sonoquímica.

2.3 Síntesis de los materiales soportados TiO_2 /MOF por el método solvotermal/hidrotermal.

Para la incorporación de los diferentes porcentajes de TiO_2 a las MOFs fue necesario realizar diferentes cálculos (Anexo A).

Los materiales soportados con titania se sintetizaron por el método solvotermal. En este caso se utilizó la misma metodología de la sección 2.1.1. Sin embargo, cuando la sal metálica (Fe) y el ligando orgánico (ácido tereftálico o ácido trimésico) fueron disueltos completamente durante la agitación continua, se adicionó la cantidad exacta correspondiente al porcentaje requerido (0.5%, 1% 2.5%) de la TiO_2 sintetizada en la sección 2.2, (figura 12). Posteriormente se continuó con la metodología de la sección 2.1.1 para cada MOF.

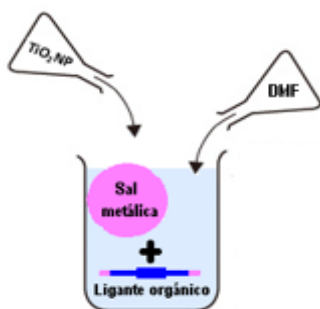


Figura 12. Incorporación de las nanopartículas de titania.

2.4 Síntesis de los materiales soportados TiO_2 /MOF por el método de mecanoquímica.

Para la incorporación de los diferentes porcentajes de TiO_2 a las MOFs fue necesario pesar la cantidad correspondiente de la MOF y la Titania

Los materiales soportados con titania se sintetizaron por el método mecanoquímico. En este caso se dispersó la titania en la MOF, mezclando ambos materiales sintetizados por separado, colocándolos en un molino con ultrasonido (figura 13) por 10 segundos a una potencia del 90%.

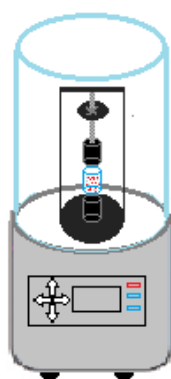


Figura 13. Incorporación de las nanopartículas de titania molino con ultrasonido.

2.5 Caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por las diferentes técnicas (ANEXO B) que se muestran a continuación:

Tabla 5. Diferentes técnicas de caracterización de los materiales objeto de estudio.

Análisis	Equipo	Medición
Difracción de rayos-X (DRX)	Philips X'Pert	Estructura cristalina y tamaño de cristal
Espectroscopia Raman	RenishawInVia	Vibraciones de los grupos funcionales
Espectroscopia FTIR	ThermoScientificNicolet 750	Vibraciones de los grupos funcionales
Espectroscopia UV-Vis	VarianCary 1G	Banda prohibida
Microscopía Electrónica de Barrido	Hitachi S-3500N	Morfología y análisis químico elemental

2.6 Reacción fotocatalítica convencional

Antes de llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas se determinaron las condiciones óptimas de la reacción mediante el barrido de diferentes parámetros tales como: pH, masa de catalizador y concentración del peróxido de hidrógeno.

2.6.1 Determinación de las condiciones óptimas de la reacción

La reacción fotocatalítica se realizó en un reactor de vidrio con reflujo para mantener la temperatura constante, en la parte superior del reactor se colocó a una distancia de 18.5 cm, una lámpara de 50 W y 50 Hz, en la región del visible (figura 14). Para la determinación de las condiciones óptimas, se utilizó el colorante Negro Reactivo 5 en solución acuosa y el fotocatalizador Fe-BTC. Primero, se pesó la masa en mg del fotocatalizador Fe-BTC y se adicionaron en 25 mL de colorante con una concentración de 25 mg/L. Antes de irradiar la solución con la lámpara, la reacción se dejó agitando durante 30 min en ausencia de luz para llevar a cabo el equilibrio del proceso de adsorción-desorción del colorante con el fotocatalizador [52].

Después de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, se adicionó el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Posteriormente, se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de reacción (cada 15 min hasta terminar la degradación del colorante), y éstas se filtraron mediante una membrana Millipore Millex- LCR Hydrophilic con diámetro de poro de 0.45 μm . Las concentraciones del colorante en función del tiempo de reacción se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis (Agilent Technologies, serie Cary 100). Previamente, el equipo fue calibrado con soluciones de diferentes concentraciones (5, 10, 25, 50 y 70 mg/L), para determinar la concentración del colorante residual en las muestras, siguiendo la absorbancia a 598 nm para el Negro Reactivo 5, 485 nm para el Orange II y 611 nm para el Índigo carmín.

Las curvas de calibración de los colorantes: Negro reactivo 5, Orange II e Índigo se realizaron aplicando la ley de Lambert-Beer ($A = \epsilon bC$), y de ellas se obtuvo la pendiente ϵb , ésta nos sirvió para determinar la concentración del colorante sin reaccionar.

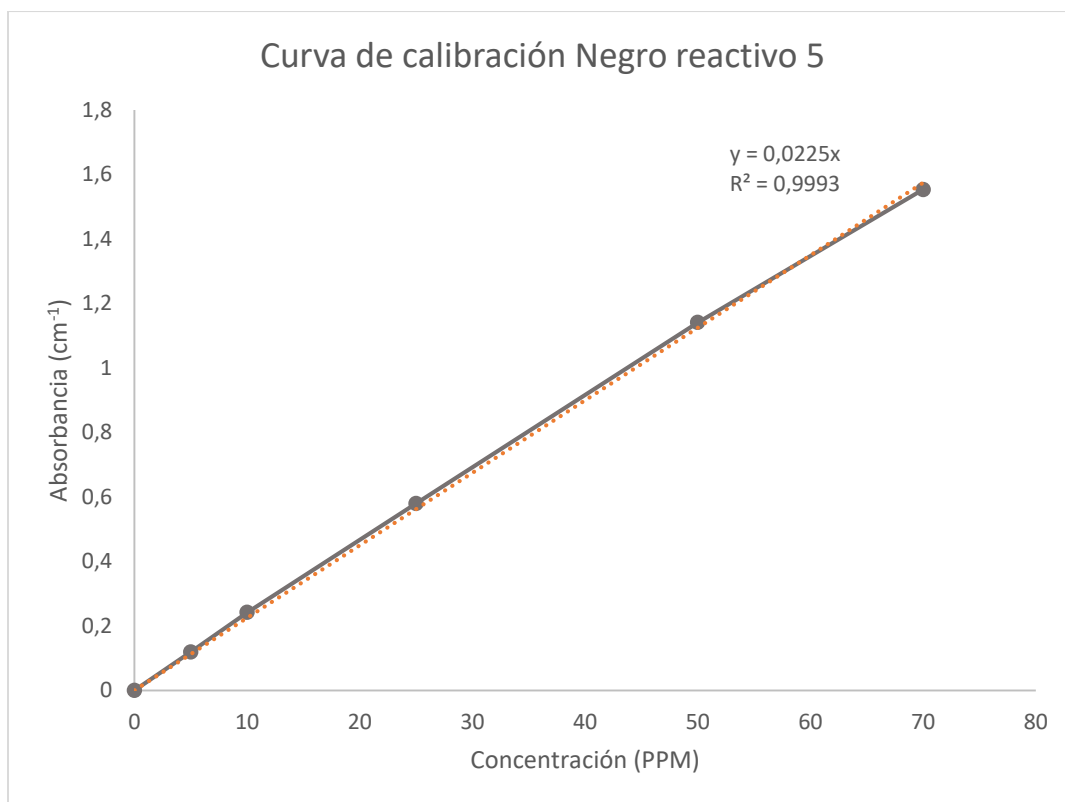


Figura 14. Curva de calibración para el colorante Negro Reactivo 5.

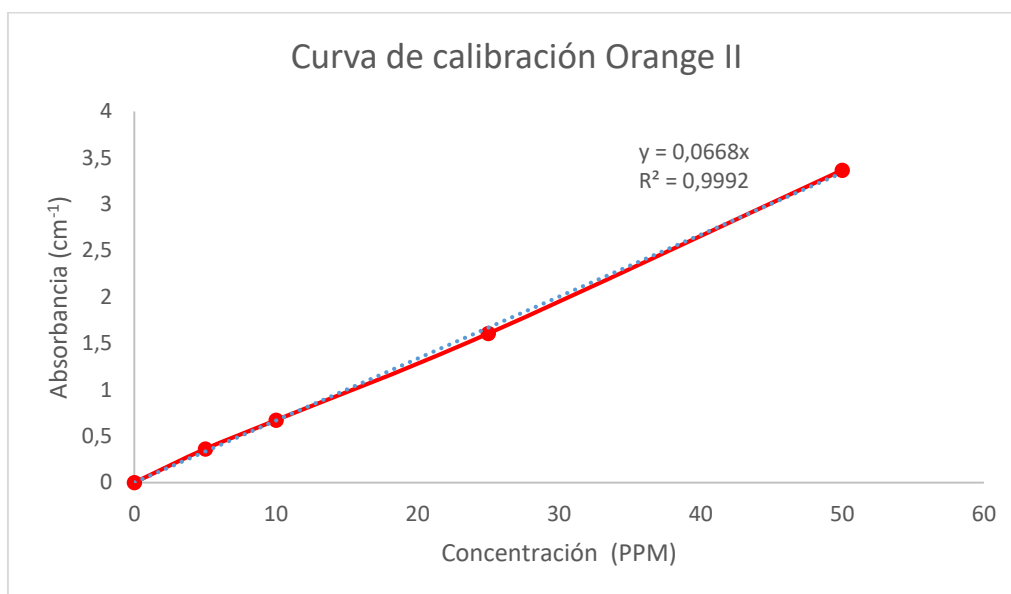


Figura 15. Curva de calibración para el colorante Orange II.

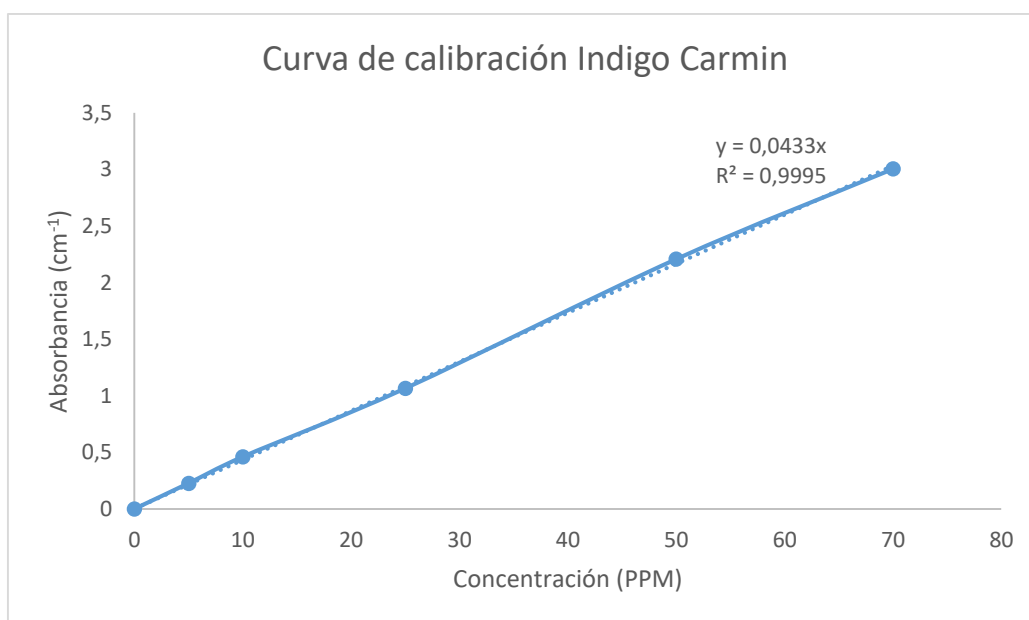


Figura 16. Curva de calibración para el colorante Índigo Carmín.

- A) Parámetro: pH de la solución (2-11).

Los experimentos se realizaron a diferentes valores de pH (2 - 11), donde se utilizó una solución 0.1 M de NaOH o 0.1 M HCl para ajustar el pH de la disolución. Se agregaron 10 mg de fotocatalizador de Fe-BTC dispersándolo en la solución para iniciar con la degradación fotocatalítica.

El efecto del pH es uno de los parámetros más importante para el proceso fotocatalítico ya que afecta las propiedades superficiales del catalizador [17]. La fotocatálisis, en general es favorable en condiciones acidas, en la figura 17, se puede corroborar que la fotodegradación es favorable a pH ácido ya que es mayor a valores de pH más bajos, siendo el óptimo a $pH=4.3$.

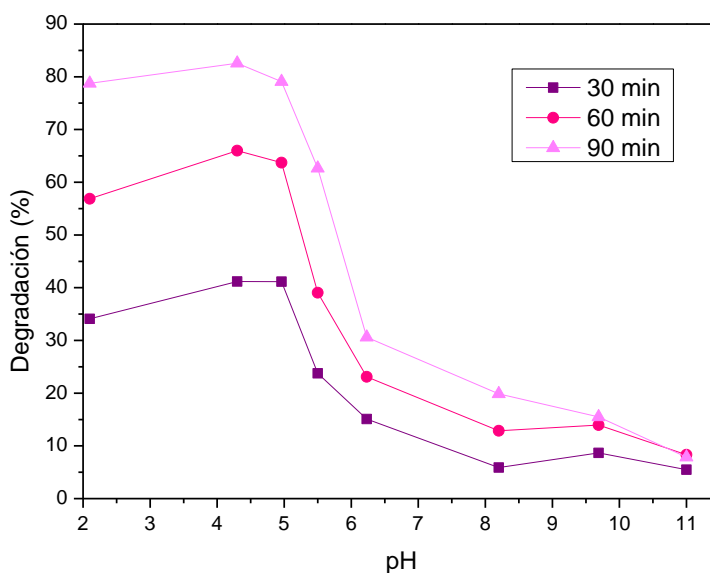


Figura 17. Determinación del pH óptimo: Condiciones de la reacción; 10 mg de Fe-BTC, 25 ppm, 1mL de H₂O₂.

- B) Parámetro: masa de catalizador (0-30 mg).

Se realizó un barrido de la masa del catalizador Fe-BTC (0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 mg) siguiendo el procedimiento arriba descrito usando un pH de 4.3.

El porcentaje de degradación es fuertemente dependiente de la masa del catalizador, por ello se realizaron pruebas con diferentes masas del mismo.

Como se observa en la figura 18, sin presencia de catalizador y solo con luz, la degradación del colorante es muy baja, mientras que al adicionar el catalizador aumenta considerablemente, siendo el de 5 mg el que presenta la mayor degradación del colorante Negro reactivo 5. Sin embargo, es posible observar que a mayor masa de catalizador, el porcentaje de degradación disminuye ligeramente y esto puede ser debido a la dispersión de la luz por la presencia de una gran cantidad de catalizador. Se sabe que las MOF son materiales que adsorben grandes cantidades de colorantes debido a que presentan elevadas áreas específicas de la, por lo tanto, al agregarle más de 25 mg de catalizador, posiblemente es el proceso de adsorción el dominante.

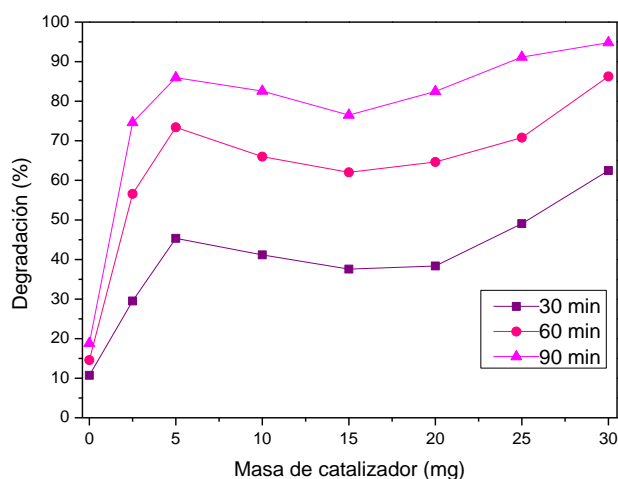


Figura 18. Determinación de la masa óptima del catalizador. *Condiciones de la reacción; pH=4.3, 25 ppm y 1mL de H₂O₂.*

- D) Parámetro: peróxido de hidrógeno (0.5 – 2 mL).

El peróxido de hidrógeno fue variado de 0.5 - 2 mL, y adicionado en el sistema de reacción después de 30 min de adsorción-desorción.

En la figura 19 se observa, que la adición de H_2O_2 mejora la actividad fotocatalítica hasta el valor es **0.5 mL**, disminuyendo el porcentaje de degradación a mayor cantidad de peróxido de hidrógeno.

La luz promueve reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales, de los cuales los más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno. Como se mencionó, el peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y una excelente fuente de radicales libres; es además un aditivo deseable ecológicamente ya que durante su descomposición únicamente se genera agua y/o oxígeno.

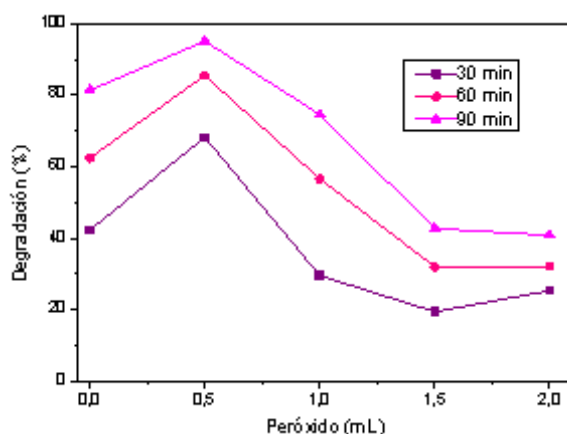


Figura 19. Gráfica determinación de la cantidad de peróxido de hidrógeno óptimo. *Condiciones de la reacción; pH=4.3, 5mg de FeBTC y 25 ppm.*

2.5.2 Evaluación catalítica convencional

Para todas las pruebas fotocatalíticas con los diferentes materiales, se dispersaron 5 mg de fotocatalizador en 25 mL de colorante con una concentración de 25 mg/L a pH de 4.3. Después de 30 min de adsorción-desorción se adicionaron 0.5 mL de H_2O_2 y se irradió la disolución (figura 20). Las pruebas fueron realizadas conforme a lo descrito en el apartado 2.5.1. Al finalizar la reacción, se separó el catalizador de la solución, para analizarlo después de la reacción.

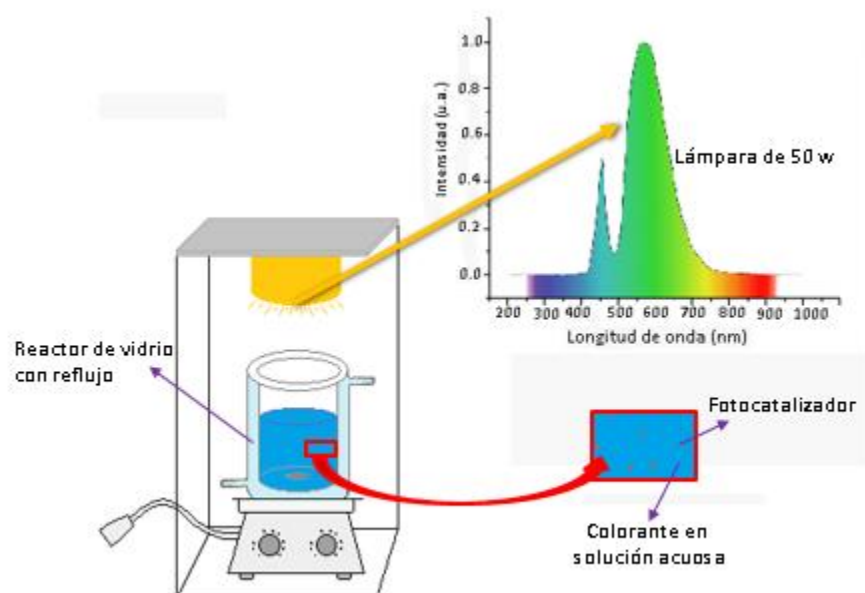
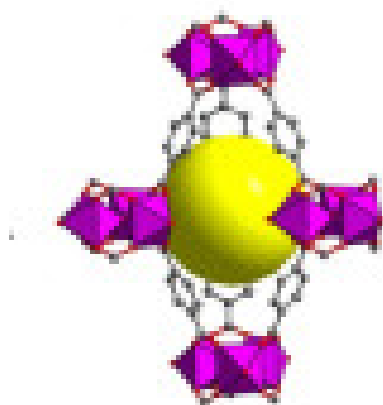


Figura 20. Instalación para la evaluación fotocatalítica.



MOF-235

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización

1.1 Difracción de Rayos X

1.1.1 Nanopartículas de TiO_2

La Figura 21 muestra el patrón de difracción de rayos-X de las NPs de TiO_2 [53]. Se observaron picos de difracción en $2\theta = 25, 37, 48, 54, 55, 62, 71$ y 75° , los cuales son característicos de la fase anatasa del TiO_2 . El tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Sherrer utilizando el pico de mayor intensidad en $2\theta = 25^\circ$, correspondiente al plano (1 0 1) es de 43.1 nm, con lo cual se clasifica como un material nanoestructurado.

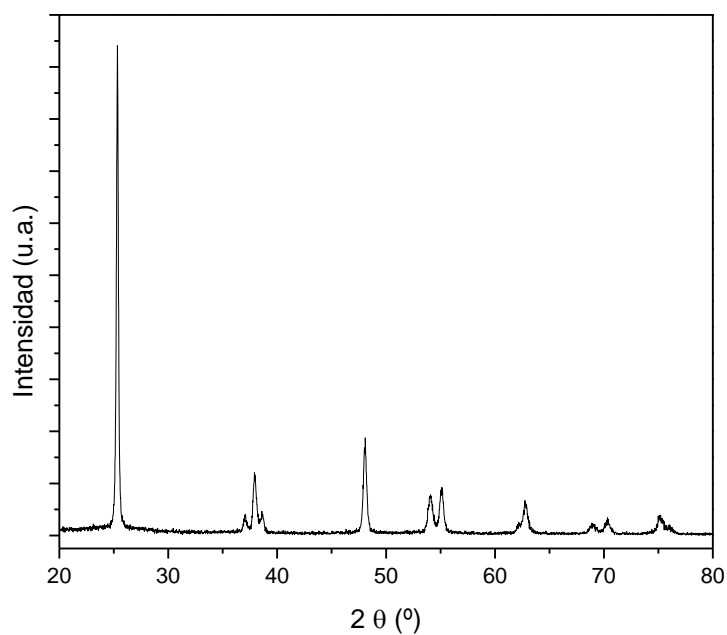


Figura 21. Patrón de difracción de NPs de TiO_2 sintetizado.

1.1.2 MOF 235 (Fe)

Los patrones de difracción de Rayos-X de la MOF-235 (Fe) sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal y de los materiales incorporados con TiO_2 se muestran en la figura 22. Todos los patrones de difracción de rayos-X mostraron picos de difracción en $2\theta = 9.7, 12.6, 17.5, 19$ y 22° característicos de la MOF-235 (Fe) y muy similares a los reportados en la literatura [54], de igual manera se observaron estos mismos picos en la MOF-235 (Fe) y materiales compuestos sintetizados por el método mecanoquímico y se muestran en la figura 23. También, es posible observar que los picos del TiO_2 no son mostrados en los patrones de los materiales compuestos debido a la cantidad pequeña que ha sido incorporada en los MOFs.

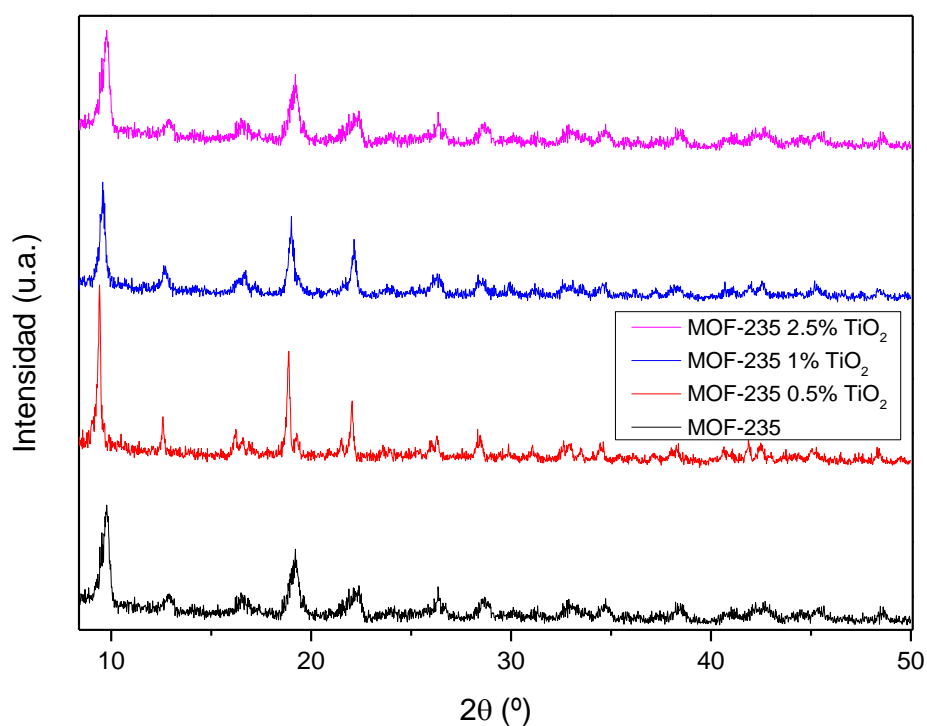


Figura 22. Patrones de difracción de rayos-X de la MOF 235 (Fe) y materiales incorporados con diferentes porcentajes en peso de TiO_2 sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

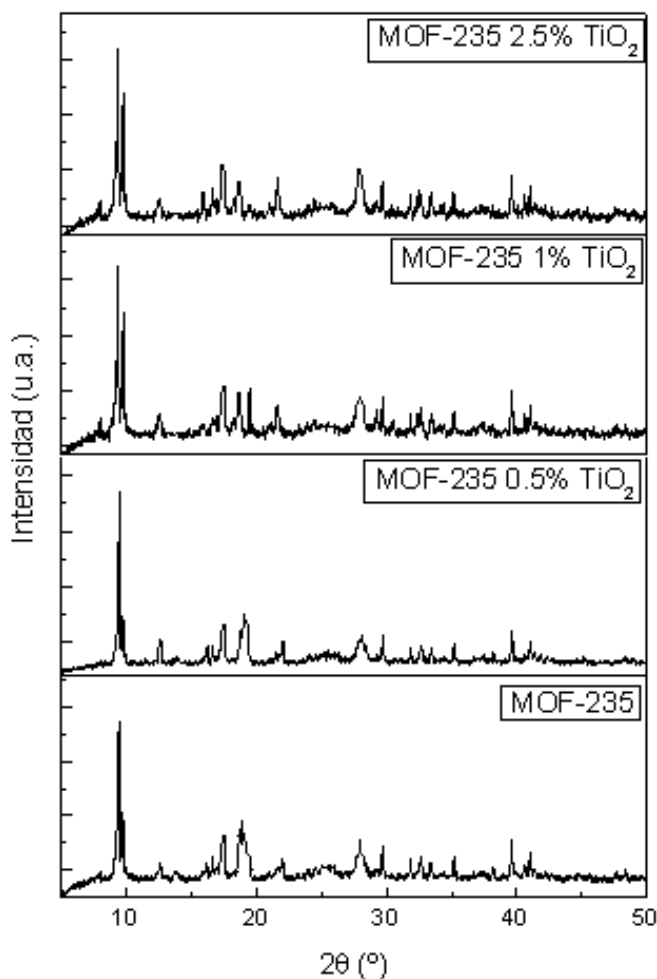


Figura 23. Patrones de difracción de la MOF 235 (Fe) e incorporadas con TiO_2 y sintetizadas por el método mecanoquímico.

1.1.3 MOF Fe-BTC

En las figuras 24 y 25 se muestran los patrones de difracción de Rayos-X de la MOF Fe-BTC sintetizadas por los dos métodos (hidrotermal/solvotermal y mecanoquímico) y de los materiales incorporados con las NPs de TiO_2 . Los picos de difracción anchos y de baja intensidad del Fe-BTC, indican su naturaleza semi-amorfa, con un tamaño de cristal pequeño y estructura desordenada. Los picos de difracción característicos del MOF Fe-BTC están situados aproximadamente en $2\theta = 10.8, 14.3, 18.7$ y 24.1° , siendo el de 10.8° el que posee la intensidad más alta [55].

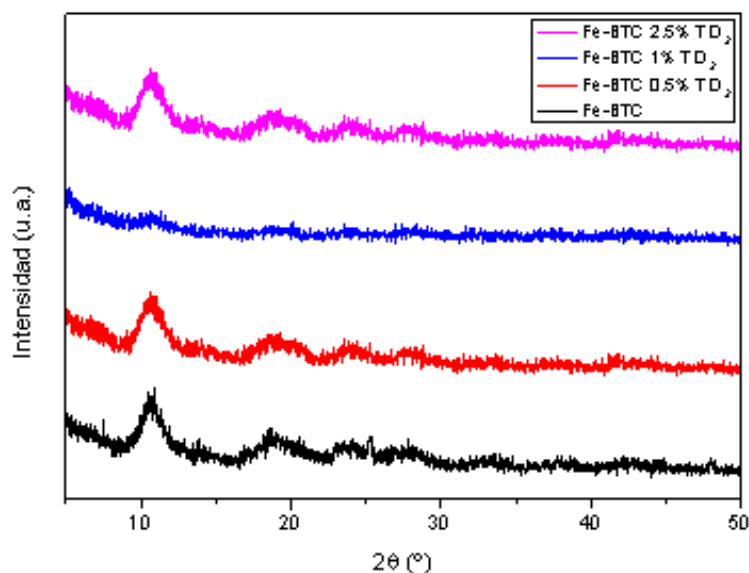


Figura 24. Patrones de difracción de rayos-X de la MOF Fe-BTC y materiales incorporados con diferente porcentajes en peso de TiO_2 sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

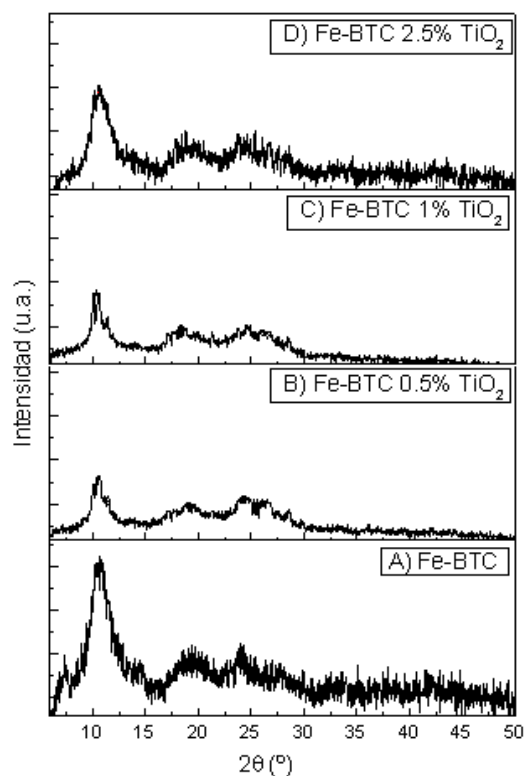


Figura 25. Patrones de difracción de la MOF Fe-BTC e incorporadas con TiO_2 y sintetizadas por el método mecanoquímico.

1.1.4 MOF MIL-100 (Fe)

En las figuras 26 y 27 se muestran los patrones de difracción de Rayos-X correspondientes a la MOF MIL-100 (Fe) y de los incorporados con las NPs de TiO_2 sintetizados por el método solvotermal/hidrotermal y mecanoquímico, respectivamente. Todos presentan los picos semejantes a los reportados en la literatura [48]. El pico más intenso mostrado en $2\theta = 10.97^\circ$, se utilizó para calcular el tamaño de cristal con la ecuación de Scherrer, y todos los materiales mostraron un tamaño de cristal de 7.2 nm. La MOF sintetizada por mecanoquímica muestra los mismos patrones de difracción.

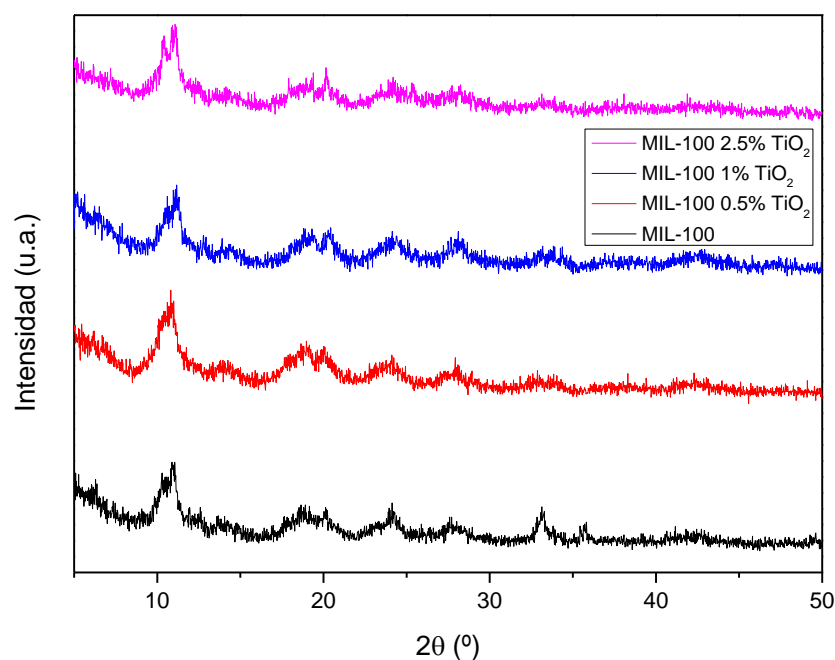


Figura 26. Patrones de difracción de rayos-X de la MOF MIL-100 (Fe) y materiales incorporados con diferentes porcentajes en peso de TiO_2 sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

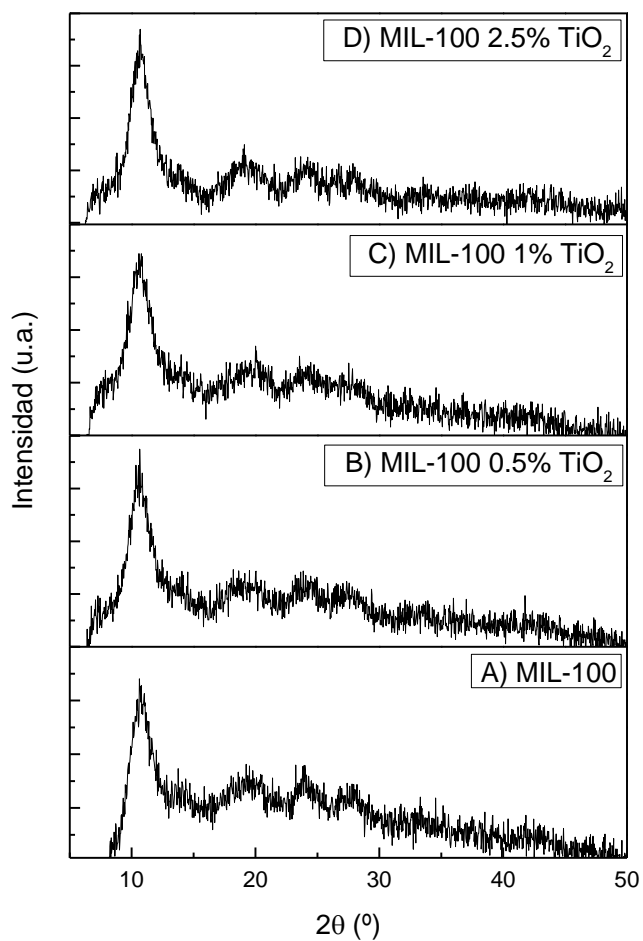


Figura 27. Patrones de difracción de la MOF MIL-100 (Fe) e incorporadas con TiO_2 y sintetizadas por el método mecanoquímico.

1.1.5 MOF MIL-101 (Fe)

Las Figuras 28 y 29, muestran las estructuras cristalinas de la MIL-101 (Fe) por los dos métodos de síntesis, se puede observar que presentan patrones de difracción muy similares. Como resultado, tienen la misma estructura cristalina. Los picos de DRX presentes en los patrones corresponden a los observados en la literatura [26], lo que confirma que la MIL-101 (Fe) tiene los cristales bien desarrollados.

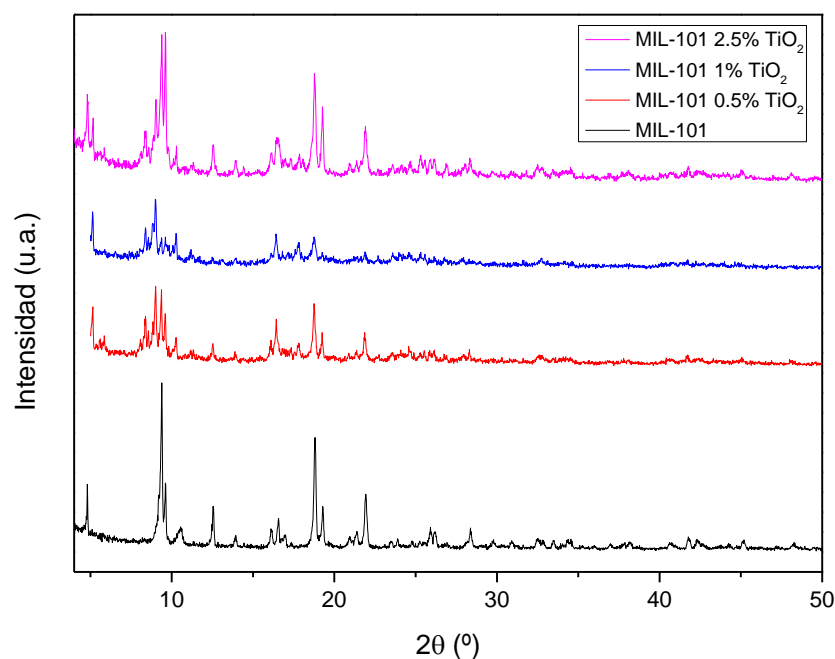


Figura 28. Patrones de difracción de rayos-X de la MOF MIL-101 (Fe) y materiales incorporados con diferentes porcentajes en peso de TiO_2 sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

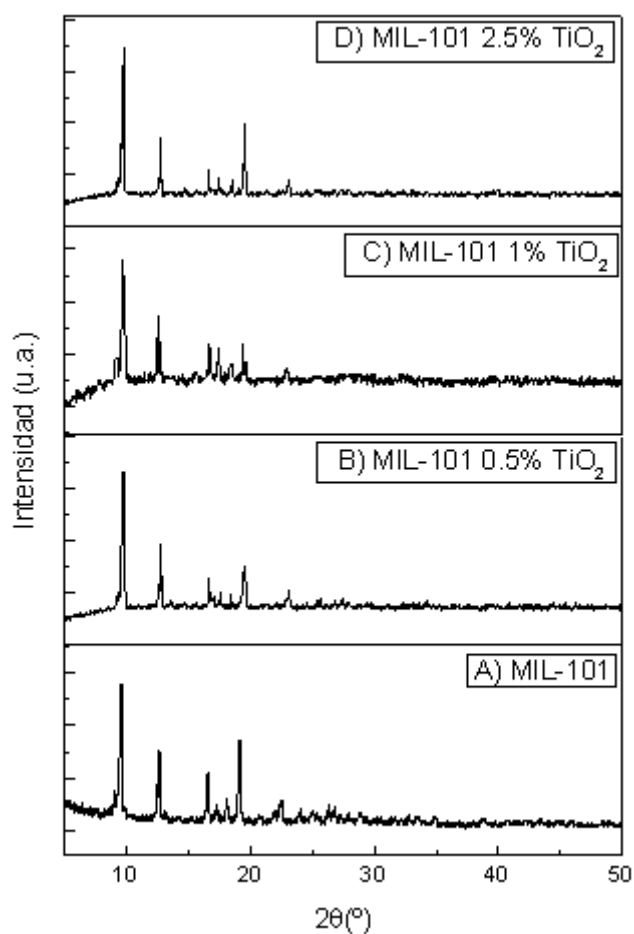


Figura 29. Patrones de difracción de la MOF MIL-101 (Fe) e incorporadas con TiO₂ y sintetizadas por el método mecanoquímica.

1.1.6 MOF MIL-53 (Fe)

La estructura cristalina de la MOF MIL-53 (Fe) y de los materiales compositos se presenta en la figura 30, siendo estos muy similares a los reportados en la literatura [50]. Aparentemente, no hay picos de impurezas que se detecten en la MIL-53 (Fe) obtenida.

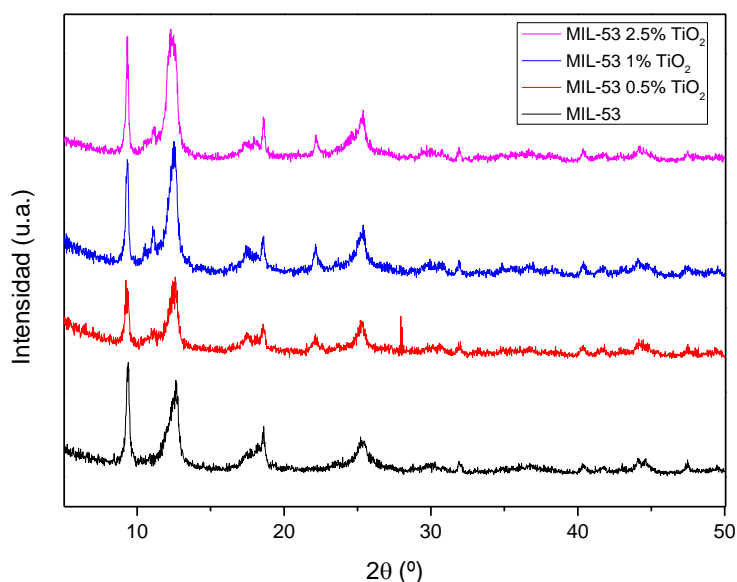


Figura 30. Patrones de difracción de rayos-X de la MOF MIL-53 (Fe) y materiales incorporados con diferentes porcentajes en peso de TiO_2 sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

1.2 Espectroscopia UV-Vis

La energía de banda prohibida (E_g) de las muestras se determinó a partir de la transformación de los espectros UV-Vis de reflectancia difusa tratados con la ecuación de Kubelka Munk [56]. Para determinar el band gap directo e indirecto de los sólidos, éste se obtiene dibujando una recta tangente a la pendiente generada en una transición electrónica como se muestra en la figura 31. Los valores de E_g para los materiales se muestran en la tabla 5.

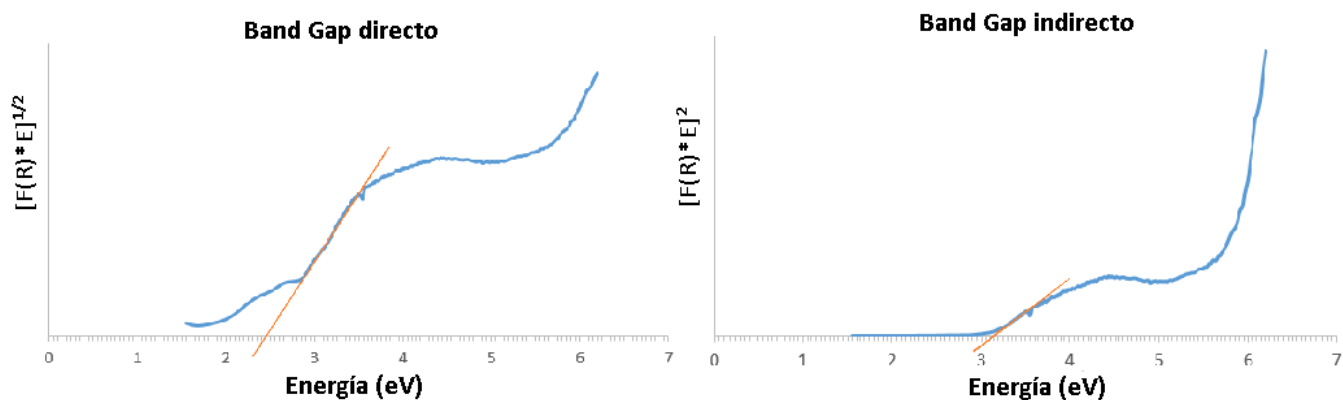


Figura 31. Determinación de la banda prohibida MOF Fe-BTC.

Tabla 6. Banda prohibida de los materiales.

Materiales	Valores de E_g	
	Gap Directo	Gap Indirecto
MIL-101 (Fe)	2.75	3.2
MIL-101 0.5 %NPs TiO_2	2.73	3.1
MIL-101 1 %NPs TiO_2	2.7	3.1
MIL-101 2.5 %NPs TiO_2	2.69	3.09
MOF-235 (Fe)	2.55	3.02
MOF-235 0.5 %NPs TiO_2	2.55	3.02
MOF-235 %NPs TiO_2	2.56	3.01
MOF-235 %NPs TiO_2	2.54	3.01
MIL-53 (Fe)	2.45	2.9
MIL-53 0.5 %NPs TiO_2	2.42	2.9
MIL-53 1 %NPs TiO_2	2.41	2.8
MIL-53 %NPs TiO_2	2.43	2.9
MIL-100 (Fe)	1.95	2.72
MIL-100 0.5 %NPs TiO_2	1.96	2.72
MIL-100 1 %NPs TiO_2	1.94	2.72
MIL-100 2.5 %NPs TiO_2	1.94	2.72
Fe-BTC	2.45	3.1
Fe-BTC 0.5 %NPs TiO_2	2.42	3.1
Fe-BTC 1 %NPs TiO_2	1.7	2.65
Fe-BTC 2.5 %NPs TiO_2	2.45	3.09

Debido a que la energía de banda prohibida es una referencia de la cantidad de energía mínima requerida para la generación de los portadores de carga, éste se considera un criterio importante en procesos fotocatalíticos.

La incorporación de óxido de titanio en los materiales compuestos disminuye ligeramente el E_g debido a que la cantidad añadida de titania fue muy pequeña. Esta transferencia de carga suprime sustancialmente la recombinación del electrón-hueco en el semiconductor; así como también suministra electrones de larga duración para la reducción de las moléculas adsorbidas en la MOF [44].

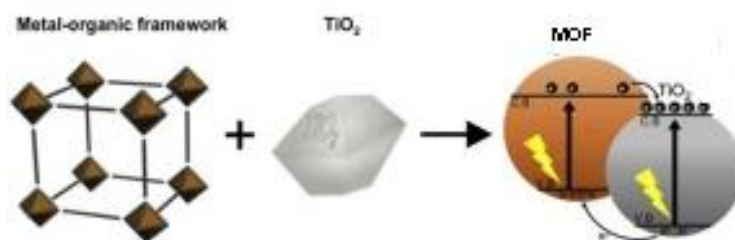


Figura 32. Material MOF/TiO₂

La disminución de la banda prohibida ayuda a una mejor degradación de los colorantes siendo clave si los electrones fotoexcitados pueden transferirse efectivamente del semiconductor al MOF [57].

1.3 Análisis por espectroscopia Raman

1.3.1 MOFs sintetizados con ligando orgánico BTC

Los espectros Raman mostrados en las Figura 33 y 34 son característicos de MOF's con ligando orgánico BTC (Fe-BTC y MIL-100). Las vibraciones que se muestran en todos los espectros pueden ser divididas en dos regiones. La primera zona por arriba de los 740 cm^{-1} están asociadas al ligando orgánico, donde están presentes interacciones C-H (entre 826 y 762 cm^{-1}) e interacciones C=C (1612 y 1003 cm^{-1}) de los anillos del benceno y las interacciones de los grupos carboxilato (1546 y 1461 cm^{-1}). La segunda región ubicada por debajo de 600 cm^{-1} , se logra observar la interacción del metal (Fe) coordinado con los átomos de oxígeno de la parte orgánica.

En el caso de las muestras con nanopartículas de TiO_2 , se muestran vibraciones ($143, 195, 396, 514, 637 \text{ cm}^{-1}$) correspondientes a la fase anatasa [58]. La vibración principal ubicada en 143 cm^{-1} se muestra en los materiales incorporados, lo cual es indicativo de la presencia del TiO_2 en los materiales compuestos. La señal hace referencia a la presencia de la titania en su fase anatasa y la podemos observar claramente en las MOFs que tienen 1% y 2.5% en peso de titania.

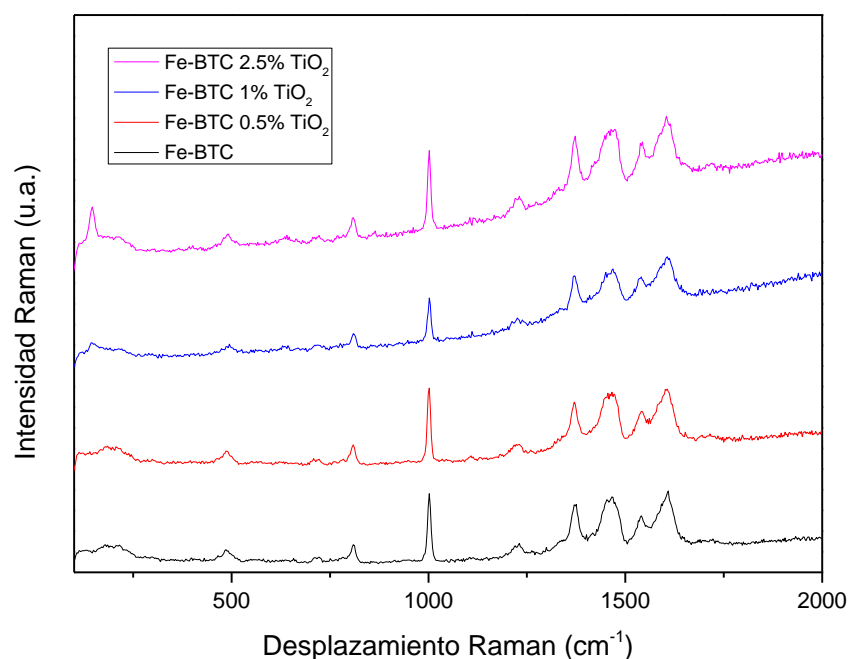


Figura 33. Espectros Raman de la MOF Fe-BTC y materiales compuestos sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

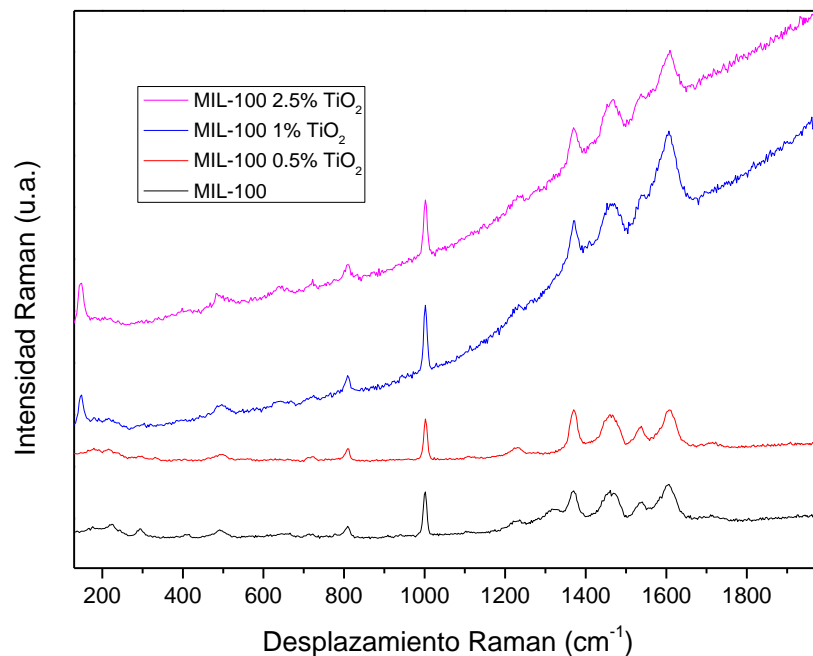


Figura 34. Espectro Raman MOF MIL-100 y materiales compósitos sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

1.3.2 MOFs sintetizados con ligando orgánico BDC

Las figuras 35, 36 y 37 presentan los espectros Raman de las MOFs y materiales incorporados con TiO₂ sintetizados con el ligando orgánico BDC, MIL-53, MIL-101 y MOF-235, respectivamente.

En los espectros característico del ligando orgánico BDC, se observan dos picos amplios en 1595 y 1347cm⁻¹, que son bandas de interacción entre el metal y el ligando orgánico. En el rango de 1800-860 cm⁻¹, el espectro de las MOFs está dominado por los modos de vibración de la parte orgánica H₂BDC del material MOF. Los materiales MIL-53, MIL-101 y MOF-235 (Fe) presentan espectros Raman similares manteniendo las bandas principales de estas bandas. Además, es posible observar la banda de vibración a 143 cm⁻¹ característica del TiO₂ de fase anatasa, mostrando la coexistencia del TiO₂ en los materiales.

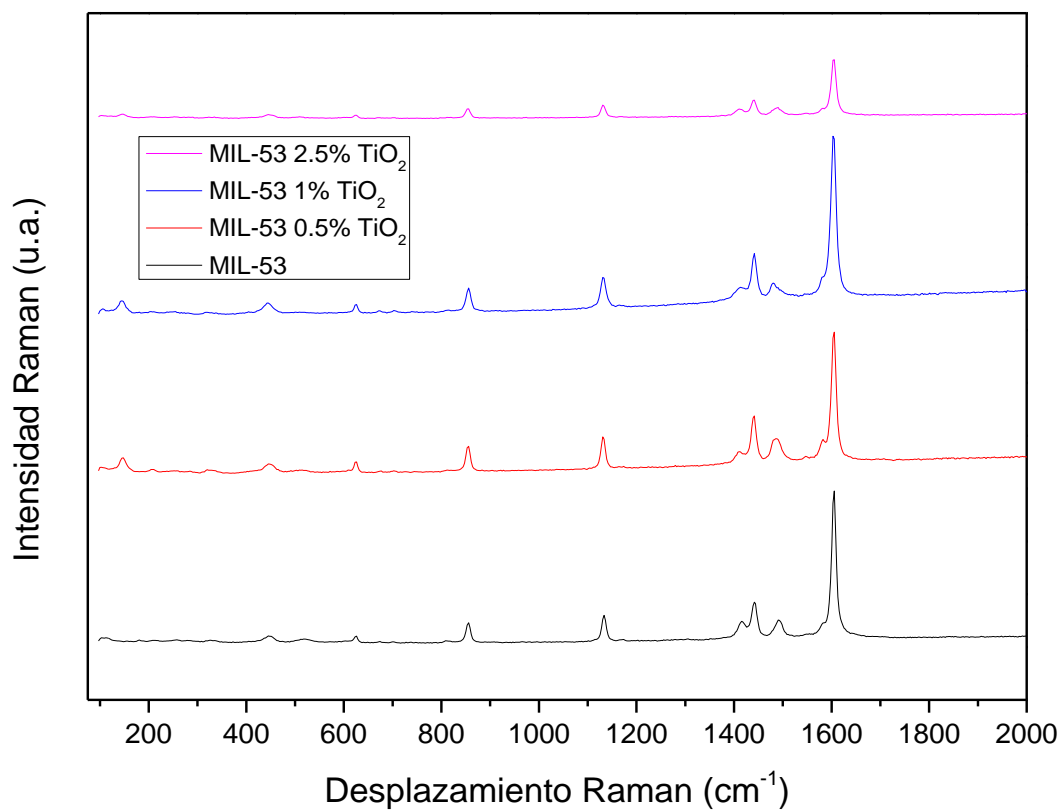


Figura 35. Espectro Raman MOF MIL-53 y materiales compositos sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

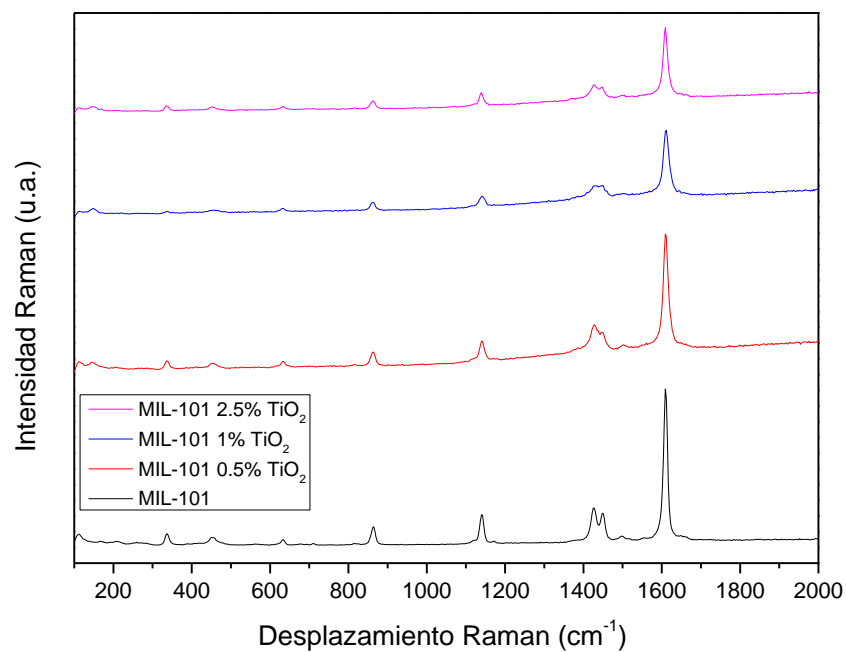


Figura 36. Espectro Raman MOF MIL-101 y materiales compositos sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

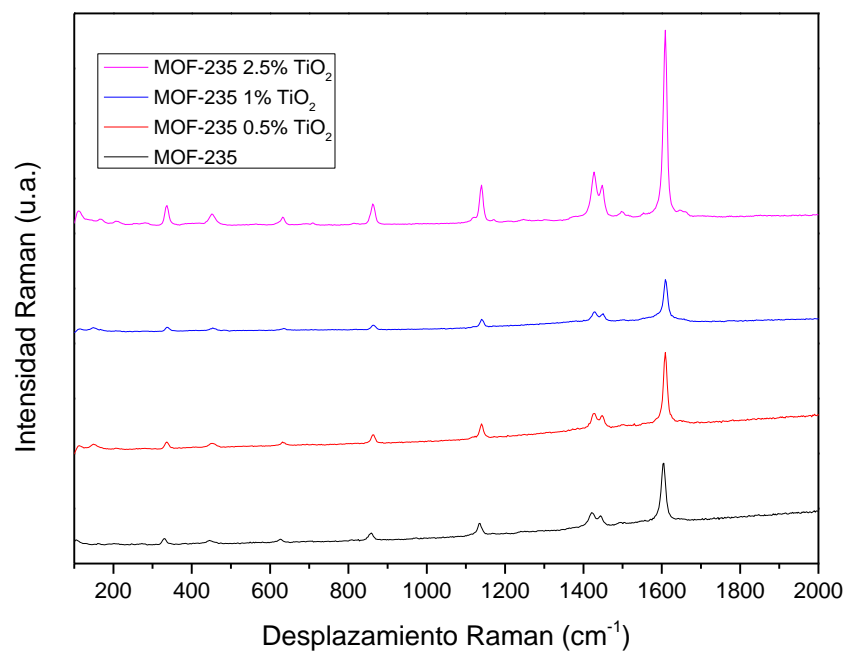


Figura 37. Espectro Raman MOF-235 y materiales compositos sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.hidrotermal/solvotermal.

1.4 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

1.4.1 MOF Fe-BTC

Las imágenes bajo las condiciones investigadas, se formaron generalmente aglomerados (figura 38 y 39), de manera similar a la F300 Basolite comercial, se sabe que el material es semiamorfo y está formado en su mayoría por microcristales. Se concibe la formación de láminas, lo cual le va dando capas al material, y hace que éste sea poroso. El análisis de EDS mostrado en la figura, nos dice que el material está constituido en su gran mayoría con C y Fe que corresponde a la parte orgánica y el metal que forman la MOF [59]. En la figura 38 b, se observa la morfología de la MOF Fe-BTC incorporada con TiO_2 , y el análisis observada por medio de la técnica de *espectrometría por dispersión de energías de Rayos-X* o EDS en 3 puntos diferentes y el mapeo para la MOF por mecanoquímica donde se muestra la presencia de los elemento C, Fe, Ti y O (figura 39 b); donde demuestran la presencia de TiO_2 .

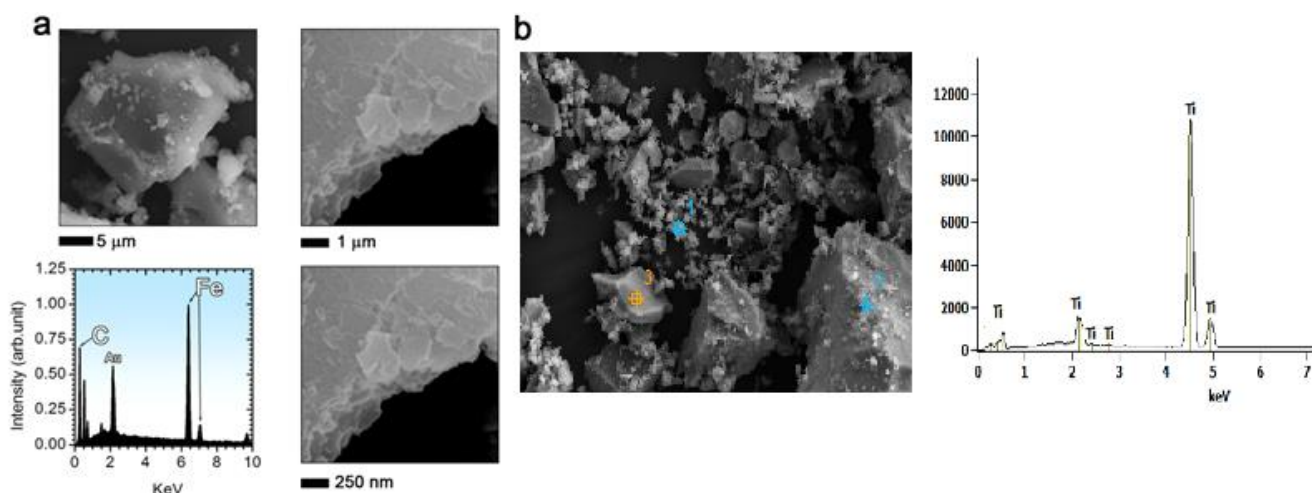


Figura 38. Microscopia: a) MOF Fe-BTC, b) MOF Fe-BTC/ TiO_2 . Sintetizadas por método hidrotermal/solvotermal

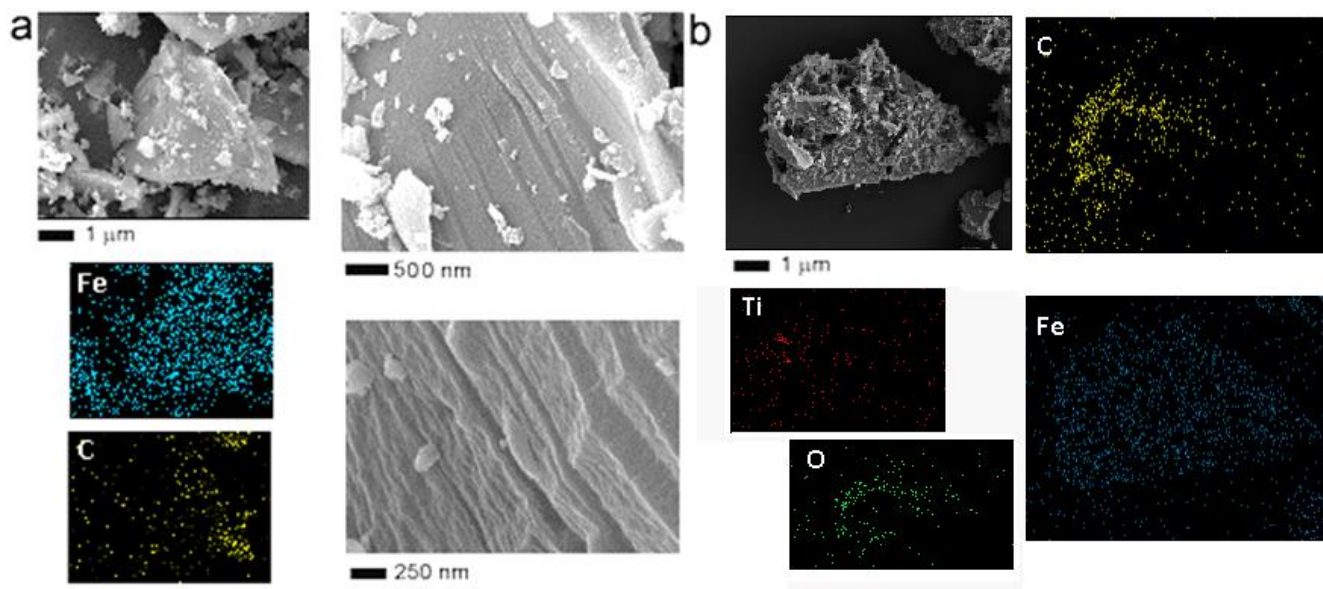


Figura 39. Microscopia: a) MOF Fe-BTC, b) MOF Fe-BTC/TiO₂. Sintetizadas por el método mecanoquímico.

1.4.2 MOF MIL-100 (Fe)

En la figura 40 se observan las micrografías del MOF Mil-100 (Fe) y se puede observar aglomeraciones constituidas por estructuras esféricas formadas por capas, formando así la característica de estos materiales que son muy porosos. El análisis observado en los espectros EDS tomados se muestra que esta principalmente compuesto por C y Fe.

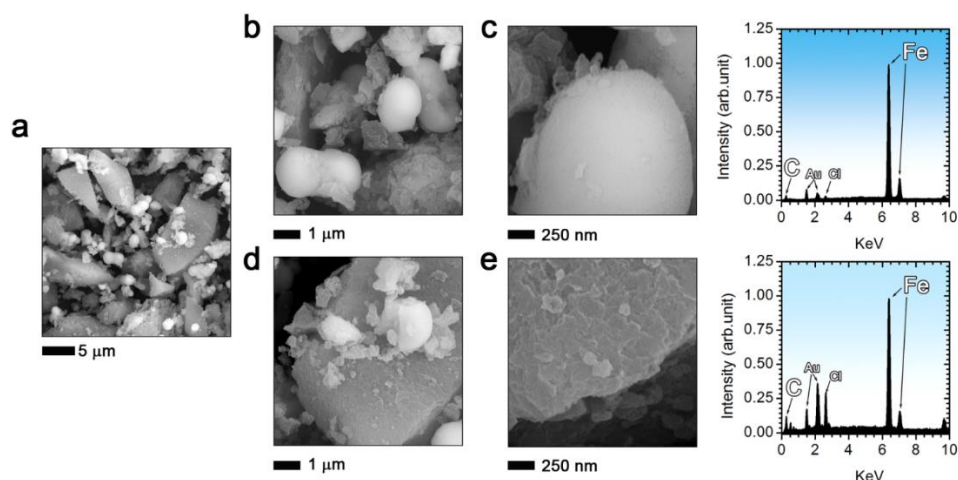


Figura 40. Microscopia MOF MIL-100 (Fe) síntesis hidrotermal/solvotermal.

1.4.3 MOF MIL-53 (Fe)

En la morfología mostradas en la figura 41 se observa que la estructura de la MOF MIL-53 (Fe) está conformada principalmente por cristales alargados de hábito acicular formando barras laminares; además, se observan pequeñas estructuras en forma de rombos aparentemente planas que pudieran dar lugar a las barras. Se muestra el mapeo de la muestra obtenido por EDS, donde se muestra la distribución de los elementos Fe y C en las muestras [60].

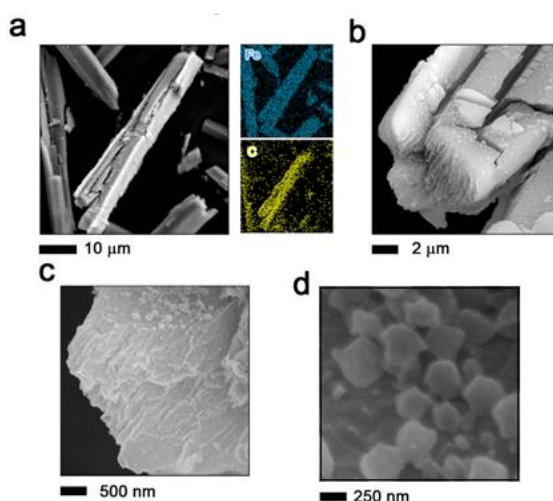


Figura 41. Microscopia MOF MIL-53 (Fe)

1.4.4 MOF MIL-101 (Fe)

En las imágenes de MEB de la MOF MIL-101 (Fe) sintetizada por el método hidrotermal/solvoterma figura 42, se observa una estructura de poliedro suelta y uniforme, mostrando que está formado de dos tipos de estructuras láminas largas de la cual se deriva la estructura octaédrica. La morfología porosa única de la MOF es característica de esta MOF [61], el mapeo de la muestra obtenido por EDS, muestra que la MOF está conformada por Fe y C. Se puede ver que la MOF por mecanoquímica conserva la morfología original de MIL-101 (Fe) solo aparece la estructura octaédrica (figura 43).

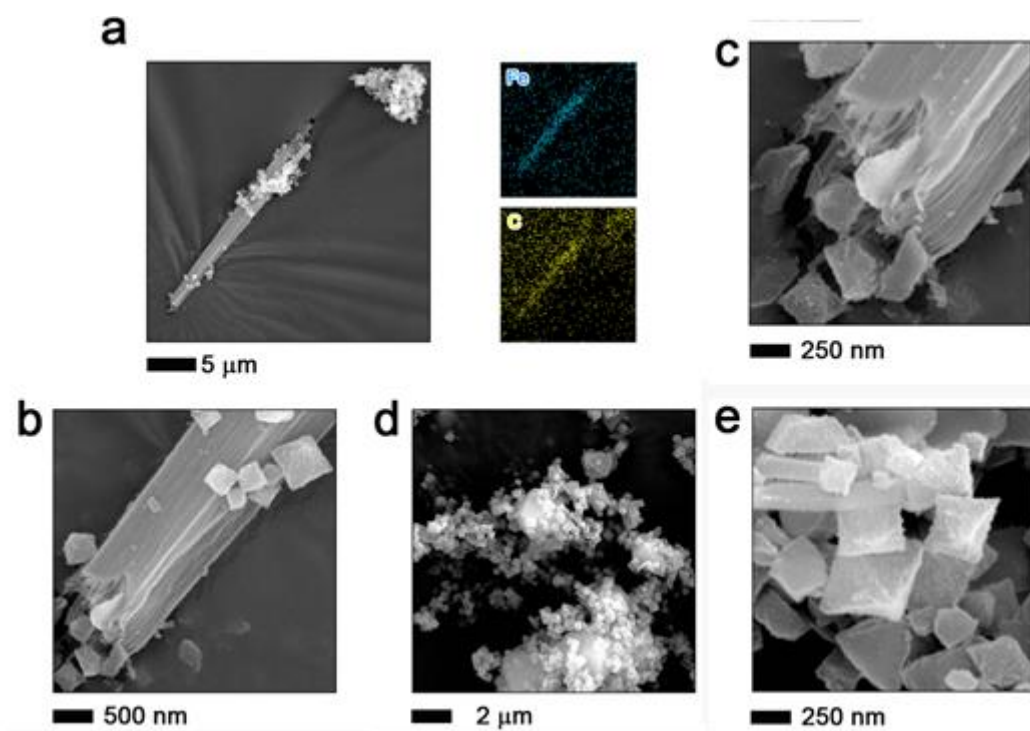


Figura 42. Micrografías y mapeo de elementos presentes en la MOF MIL-101 (Fe) síntesis hidrotermal/solvotermal.

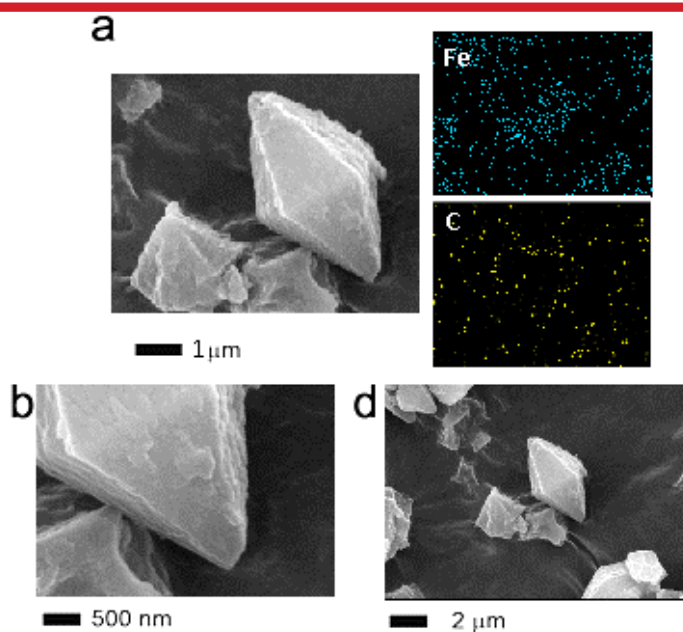


Figura 43. Micrografías y mapeo de elementos presentes en la MOF MIL-101 (Fe) síntesis mecanoquímica.

1.4.4 MOF - 235 (Fe)

Esta MOF isoestructural es ejemplo de la topología *acs originada como una falla en la red*; proporcionando una red hexagonal de prismas triangulares alineados y compartidos [62]. La MOF-235 sintetizada esta principalmente constituida por esta morfología de prisma bien cristalizada, formada por el metal y la parte orgánica correspondiente y la distribución de tamaños de estos cristales es relativamente uniforme con pocas excepciones, la estructura cristalina es formada por los dos métodos de síntesis como se observa en la figura 44 y 45. La estructura del MOF-235 es versión decorada y ampliada de la red **acs**, donde cada vértice tiene una coordinación de 6, se reemplaza por un prisma triangular (decoración) y se separa el uno del otro por el enlace orgánico bi coordinado (expansión).

Normalmente, la extensión de enlace en la construcción de la MOF da como resultado una expansión uniforme en las tres dimensiones [63].

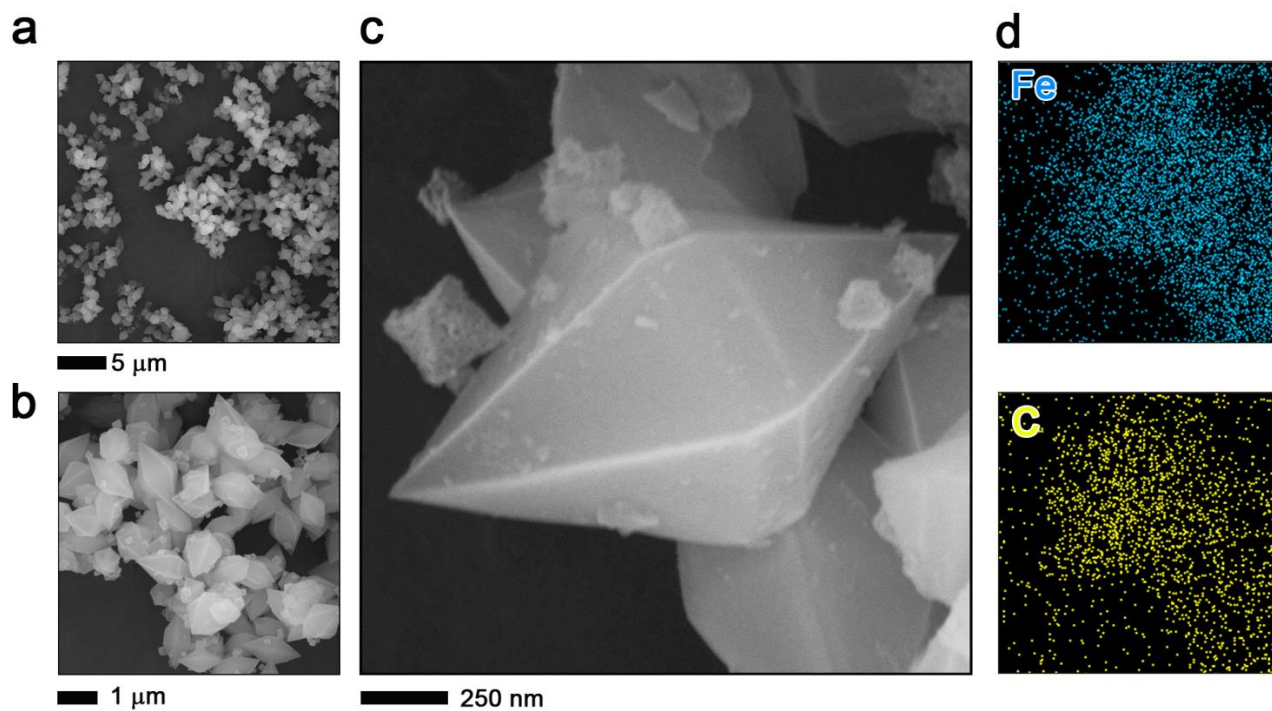


Figura 44. Micrografías y mapeo de elementos presentes en la.MOF-235 síntesis hidrotermal/solvotermal.

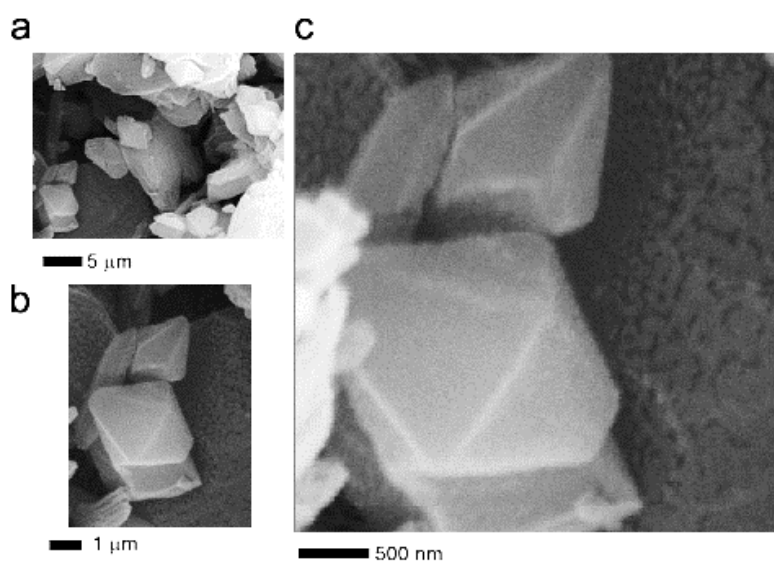


Figura 45. Micrografías y mapeo de elementos presentes en la.MOF-235 síntesis mecanoquímica.

1.5 Análisis por espectroscopia IRTF.

1.5.1 MOFs sintetizadas con ligando orgánico BTC

Las MOF Fe-BTC y MIL-100 (Fe), fueron sintetizadas con el ligando orgánico BTC, éstas muestran su espectro IRTF en las figuras 46 y 47, en donde se observan bandas anchas centradas alrededor de los 3450 y 3650 cm^{-1} , las cuales se les atribuye a vibraciones de los grupos OH y de los grupos -OH de agua adsorbida en la superficie [64]. También, se presentan bandas en las regiones a 1644 y 1373 cm^{-1} correspondientes a los grupos vibracionales OCO- asimétricos y simétrico, respectivamente. Mientras que vibraciones de estiramiento correspondientes a la especie C=C aparecen en 1587 y 1450 cm^{-1} , estas vibraciones son atribuidas al anillo bencénico del ligando orgánico y fueron observadas en todas las muestras. Además, las bandas en 762 y 712 cm^{-1} son asignadas a los grupos de estiramiento del anillo bencénico (C-H). Finalmente, se observan bandas de baja intensidad entre 500-700 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones M-O (M=metal). En las dos series se puede observar estas bandas, lo cual indica que la estructura del material se mantiene después de la incorporación de las NPs del TiO_2 .

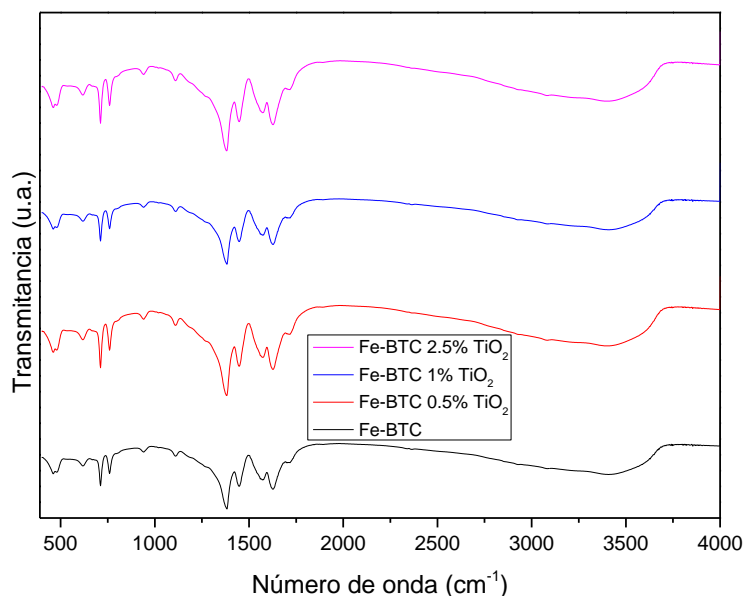


Figura 46. Espectros IRTF Fe-BTC, síntesis hidrotermal/solvotermal.

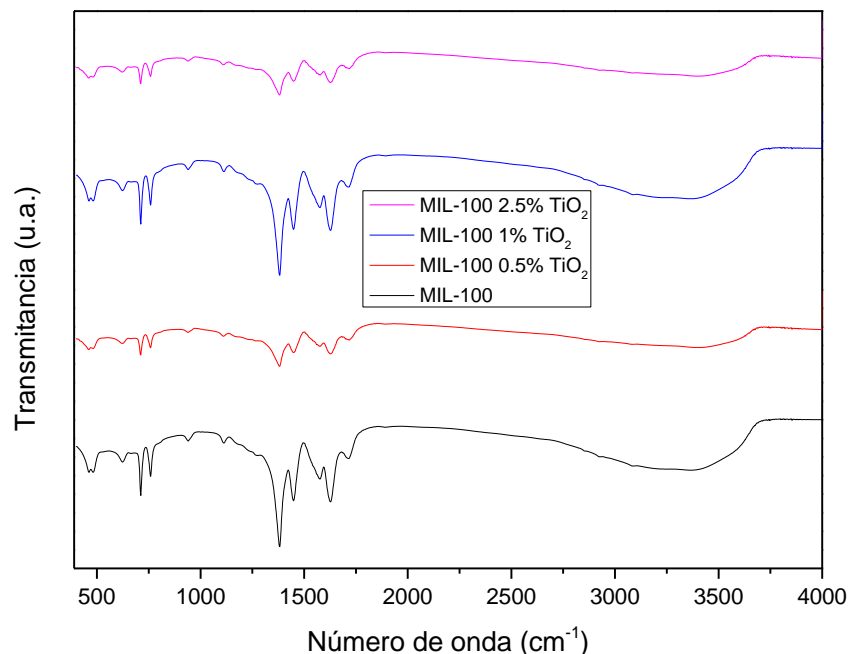


Figura 47. Espectros IRTF MIL-100 (Fe), síntesis hidrotermal/solvotermal.

1.5.2 MOFs sintetizados con ligando orgánico BDC

Los espectros IRTF de las MOFs MIL-53, MIL-101 y MOF-235 (Fe) sintetizadas con el ligando orgánico BDC, se observan en las figuras 48,49 y 50. En todos se observaron dos bandas en 1534 cm^{-1} y 1385 cm^{-1} , correspondientes a las bandas asimétricas $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ y simétricas $\nu_s(\text{COO}^-)$ de los grupos carboxílicos. Estas bandas indican la presencia de ácido dicarboxílico como un enlazador en la estructura de las MOFs [65]. Las bandas visibles a 1017 y 743 cm^{-1} están asociadas con la vibración de C-H en los anillos aromáticos de benceno [66]. La presencia de bandas débiles en 538 cm^{-1} se atribuye a la vibración de la formación del enlace metal-oxo entre el grupo carboxilato en el enlazador tereftálico y los clusters metálicos Fe. En las tres series de muestras se observaron las bandas asociadas a estas MOFs y siendo similares a las reportadas en la literatura [46] [67].

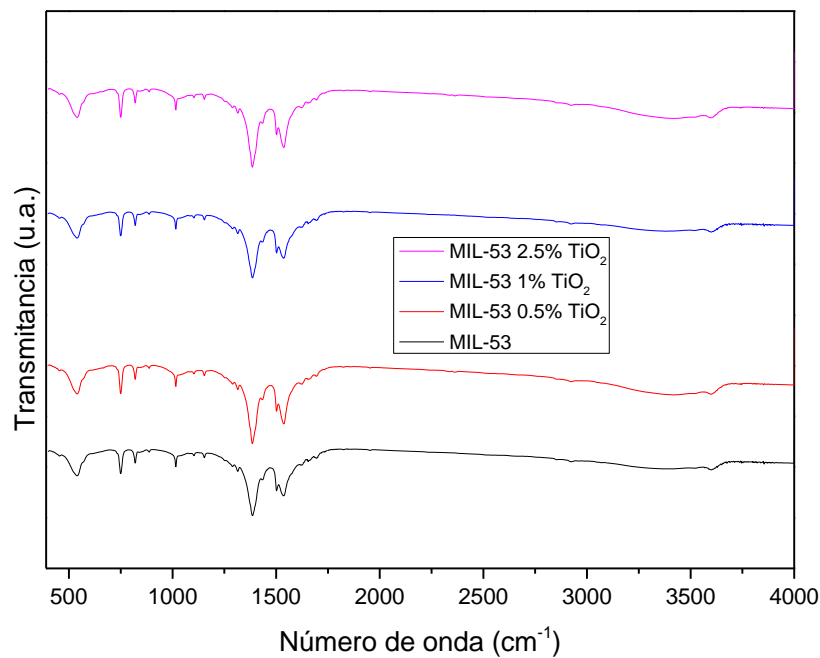


Figura 48. Espectros IRTF MIL-53 (Fe), síntesis hidrotermal/solvotermal.

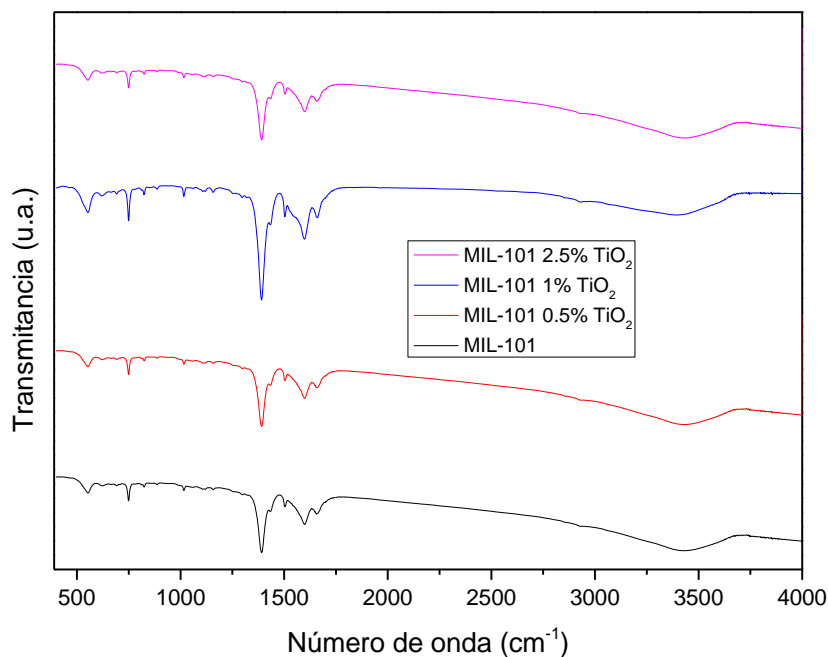


Figura 49. Espectros IRTF MIL-101 (Fe), síntesis hidrotermal/solvotermal.

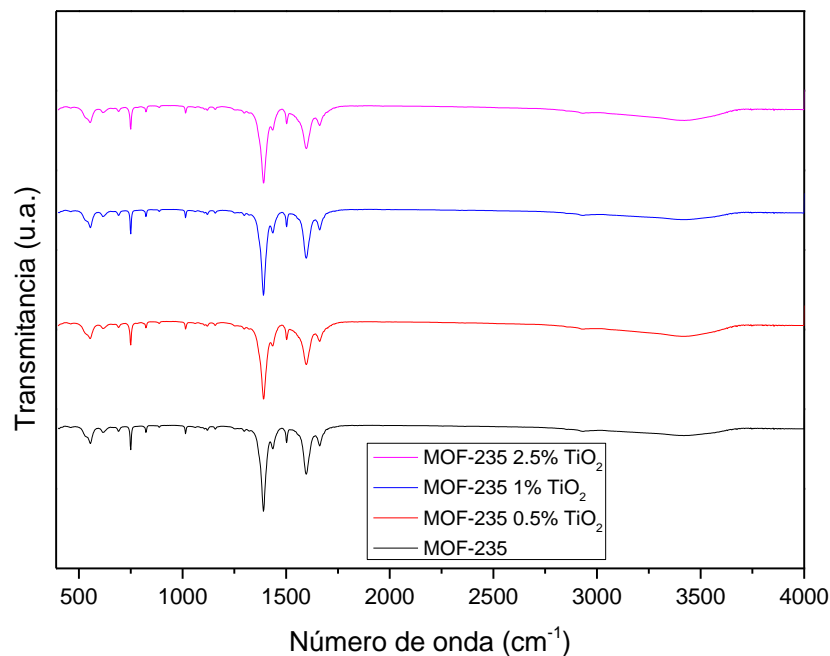


Figura 50. Espectros IRTF MOF-235 (Fe), síntesis hidrotermal/solvotermal.

2. Reacción fotocatalítica.

2.1 Evaluación catalítica del Negro Reactivo 5

En la Figura 51 se muestran los espectros Uv-Vis del seguimiento de la degradación del colorante Negro reactivo 5 utilizando el MOF MIL-100 2.5%TiO₂. Se observa una banda intensa de absorción en 598 nm correspondiente al grupo cromóforo N=N que le proporciona el color al colorante, la cual ha sido utilizada para seguir la cinética de la reacción. Además, ninguna banda adicional fue observada indicando posiblemente que se llevó a cabo una mineralización completa del colorante (CO₂ + H₂O). La tabla 7 muestra los porcentajes de degradación del colorante Negro Reactivo 5 para las series de materiales MIL-53, MIL-100 y FeBTC en función del tiempo de reacción.

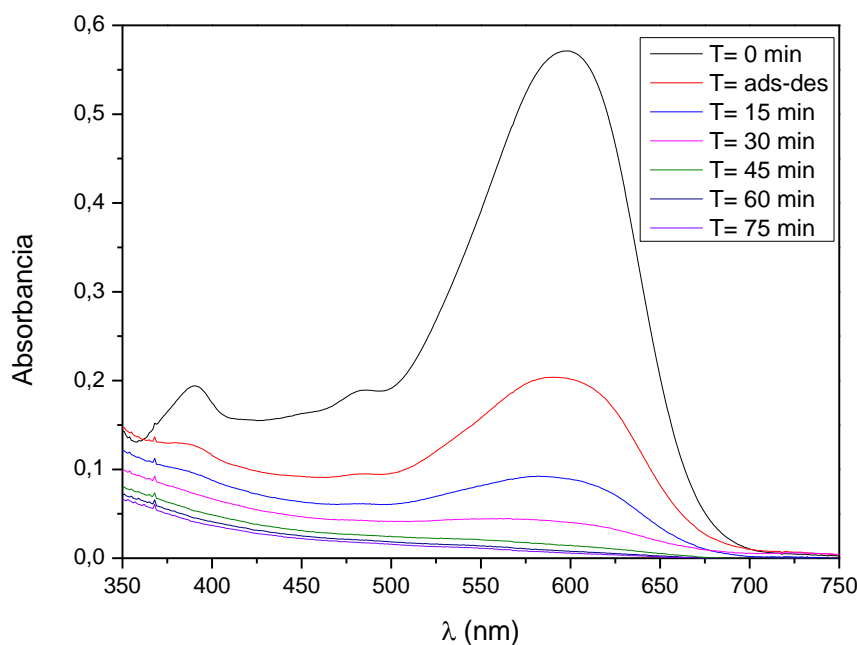


Figura 51. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-100/2.5%TiO₂.

Se observa que la incorporación de las NPs en las MOFs mejora ligeramente el porcentaje de degradación del colorante Negro Reactivo 5, relacionada con una disminución ligera de la banda prohibida. Comparando todos los materiales en 105 minutos de reacción, se puede observar que los materiales de la serie MIL-100 mostraron el mayor porcentaje de colorante removido.

Los colorantes remueven una gran cantidad de colorante siendo la MOF MIL-100/2.5%TiO₂ que elimina el 99% del NR5 y los demás materiales tienen un menor % de degradación necesitando mayor tiempo para remover el colorante de la solución acuosa.

Tabla 7. Degradación del colorante Negro reactivo 5 con los diferentes materiales sintetizados.

Material	Tiempo (min)	Colorante removido (%)
MIL-53	105	91.2
	165	98.5
MIL-53 0.5% TiO ₂	105	94.9
	120	96.8
MIL-53 1% TiO ₂	105	96.4
	120	97.7
MIL-53 2.5% TiO ₂	105	91.3
	120	94.1
MIL-100	105	92.5
	120	98.3
MIL-100 0.5% TiO ₂	105	93.7
	120	95.8
MIL-100 1% TiO ₂	105	97.7
	120	96.8
MIL-100 2.5% TiO ₂	105	99.0
	-----	-----
Fe-BTC	105	69.8
	165	92.9
Fe-BTC 0.5% TiO ₂	105	65.3
	165	95.1
Fe-BTC 1% TiO ₂	105	65.2
	165	97.8
Fe-BTC 2.5% TiO ₂	105	70.3
	165	96.1
Fe-BTC mecano	105	76.6
	165	99.1
Fe-BTC 2.5% TiO ₂ mecano	105	60.1
	165	99.6

La degradación de la molécula del colorante Negro Reactivo 5 es compleja ya que sus anillos aromáticos y su grupo cromóforo la hace muy estable (figura 3). Las MOFs de Fe lograron degradar el colorante Negro reactivo 5 en un tiempo máximo de 165 minutos; mostrando en las figuras 52b y 55b, dos etapas importantes de la reacción: la primera a los 30 minutos correspondiente al proceso de adsorción-desorción del colorante con el fotocatalizador sin luz y la segunda etapa después del equilibrio la degradación del colorante.

Cuando la luz es irradiada en la superficie de la MOF, se generan electrones y huecos. La incorporación de las NPs de titania ayudaron a que la degradación del colorante incrementará; además, con el aumento de la concentración de titania degrada mayor cantidad de colorante en menor tiempo. El TiO_2 permitió que se separen efectivamente los pares electrón-hueco fotogenerados y por lo tanto mejoraron la actividad fotocatalítica. (Espectros UV-Vis de degradación ANEXO C)

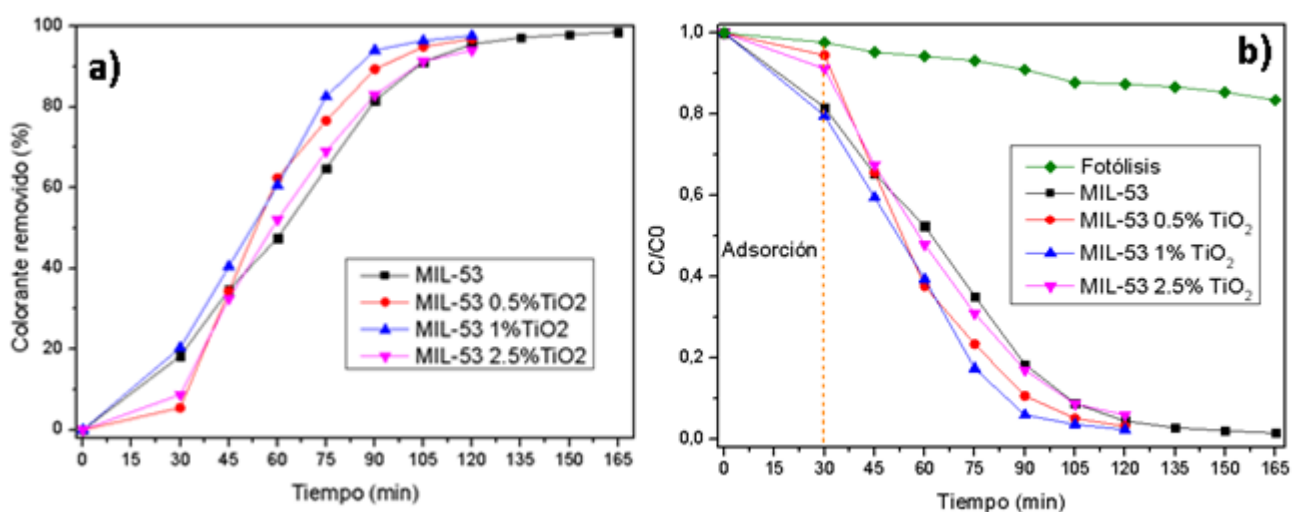


Figura 52. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-53 (Fe), síntesis hidrotérmica/solvotérmica.

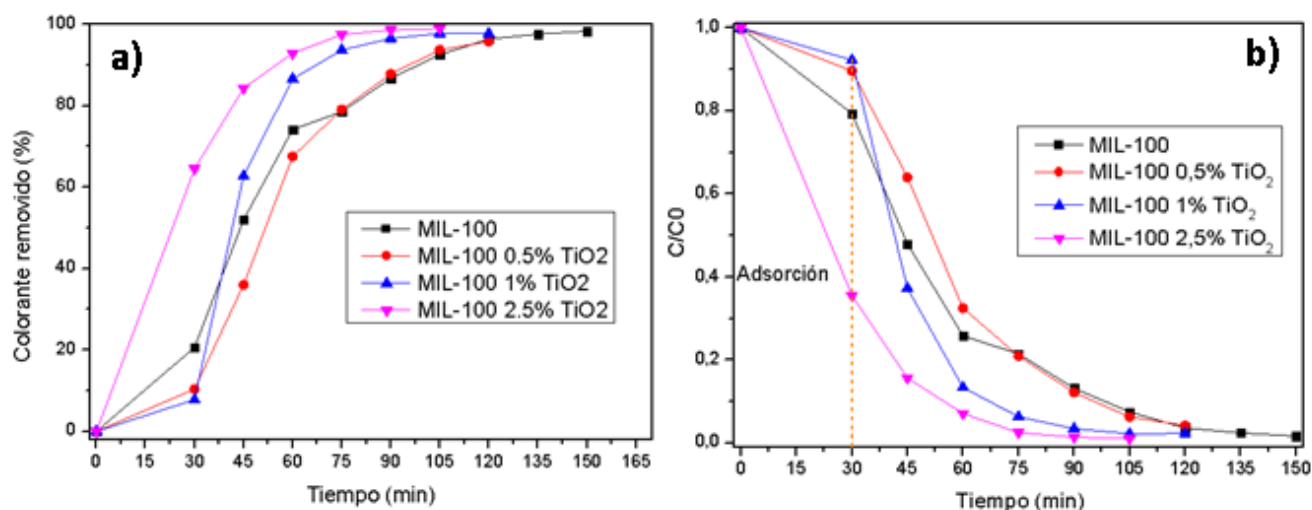


Figura 53. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-100 (Fe), síntesis hidrotermal/solvotermal.

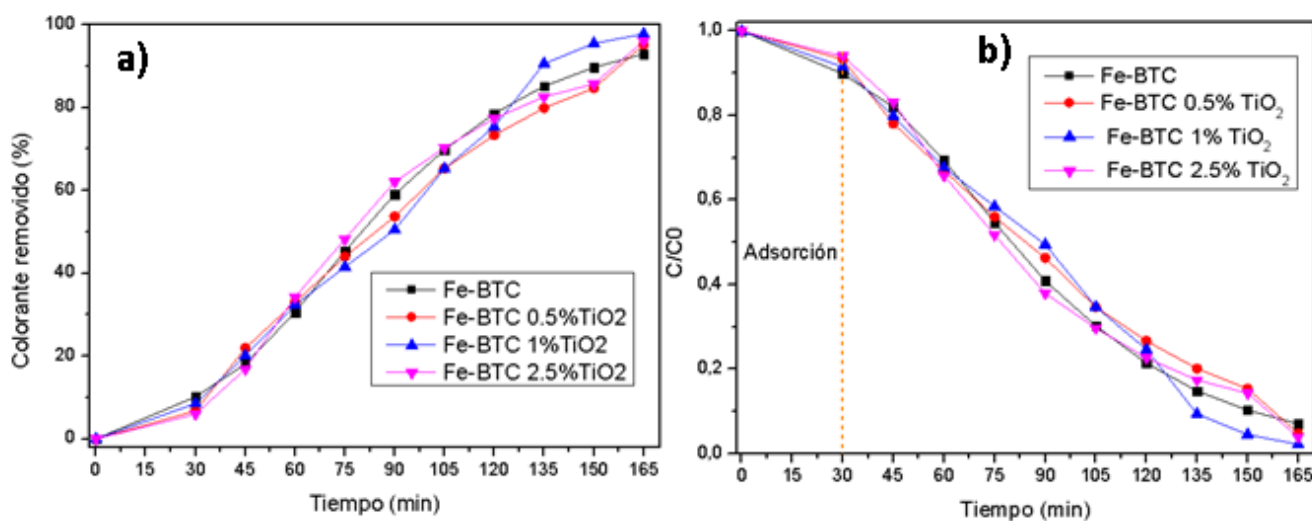


Figura 54. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF Fe-BTC, síntesis hidrotermal/solvotermal.

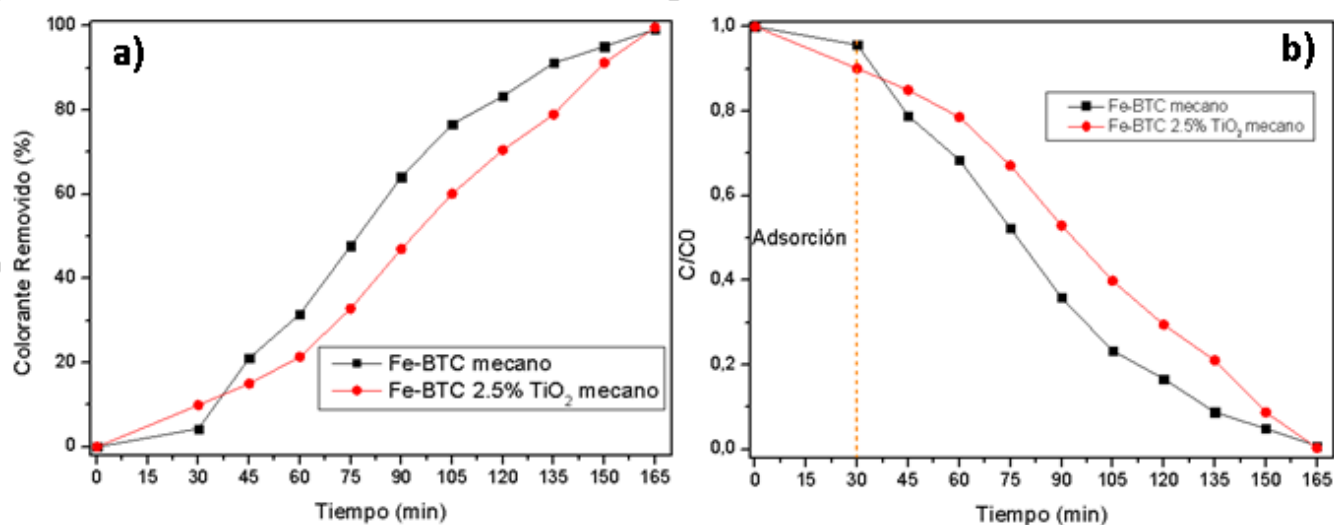


Figura 55. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF Fe-BTC, síntesis mecanoquímica.

De la literatura se ha observado que el área específica en los MOFs de estudio es:

974 m²g⁻¹ Fe-BTC [68], 1600 m²g⁻¹ MIL-100 (Fe) [69], 2900 m²g⁻¹ MIL-101 (Fe) [70], 970 m²g⁻¹ MOF-235 (Fe) [47].

Las MOFs MIL-101 (Fe) y MOF-235 (Fe) mostraron un problema, el material al ser incorporado a la solución es capaz de absorber todo el colorante cambiando de color el material, como se observa en la figura (56 (a) oscuridad). Por lo tanto no se pudo seguir la degradación del colorante en función del tiempo de la reacción analizada en el espectrofotómetro UV-Vis.

Se hicieron 2 pruebas incorporando la MOF a la solución siguiendo la reacción por 180 minutos en oscuridad y con luz, como se observa en la figura 56. La muestra se analizó por espectroscopia IRTF mostrando en la figura 57 que la MOF con oscuridad muestra la estructura de la MOF sin ser modificada, sin embargo la MOF después de la reacción con luz manifiesta el colapso de la estructura, se deben hacer diferentes pruebas verificando si en menor tiempo al estar expuesta con luz degrada el colorante y no colapsa la estructura.

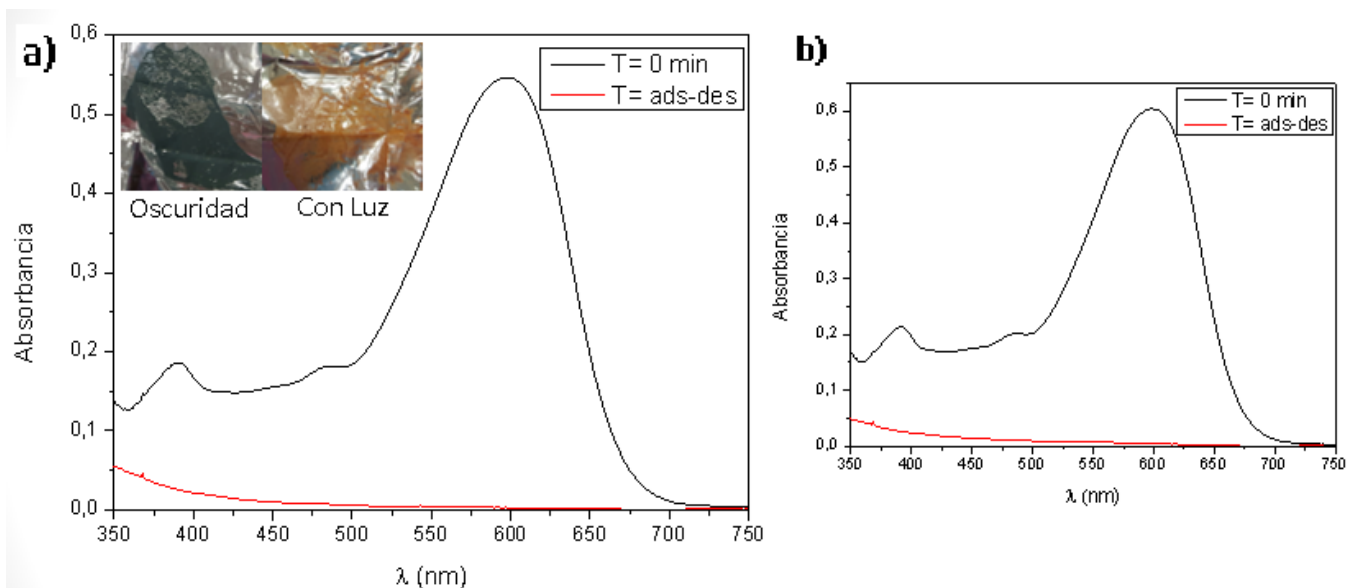


Figura56. Degradación del colorante Negro Reactivo 5, a) MIL-101 (Fe), b) MOF-235 (Fe).

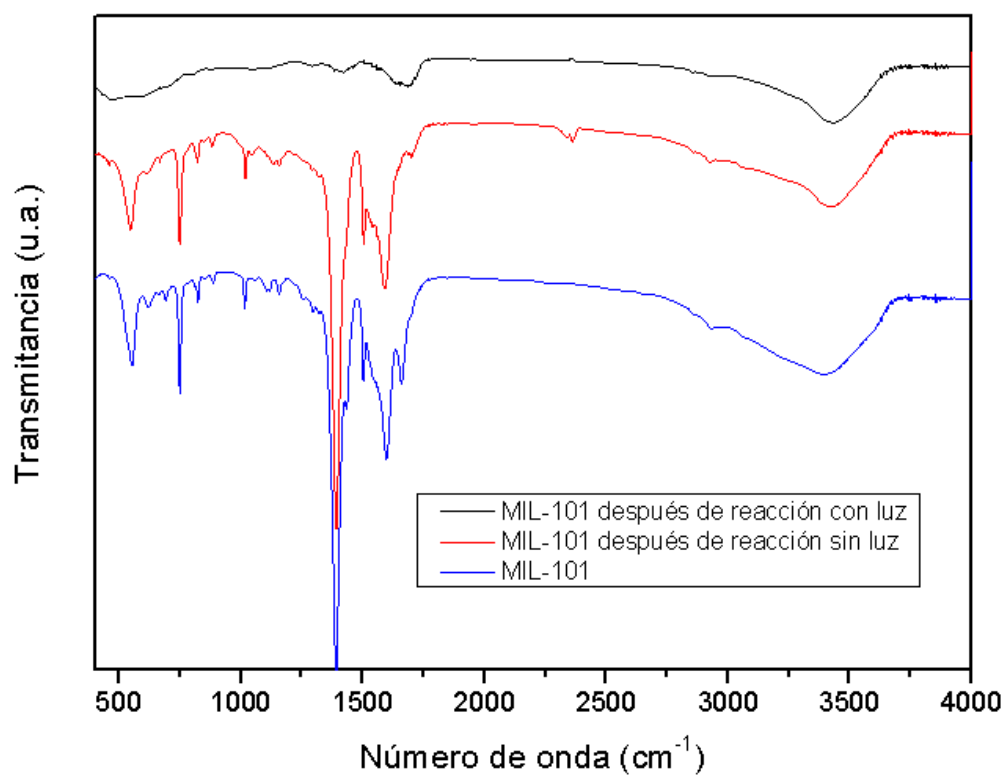


Figura 57. IRTF MOF MIL-101 (Fe), después de la reacción.

2.2 Evaluación catalítica del Orange II

Las MOFs mostraron buenos resultados al degradar el colorante Orange II. En la figura 58 se muestran los espectros UV-Vis en su absorbancia máxima a 585 nm disminuyendo paulatinamente conforme aumenta el tiempo para el colorante Orange II, a los 120 minutos de estar expuesto a la luz elimina casi por completo el colorante.

El colorante con las MOF MIL-53 (Fe) y MIL-100 (Fe) figura 59 y 60 fueron las que mostraron mejores resultados. Podemos observar que la concentración del colorante es prácticamente cero, la MOF Fe-BTC sintetizada por los 2 métodos propuestos, tarda el mismo tiempo (180 min) en eliminar el colorante de la solución figura 61 y 62. Con la incorporación de las NPs de TiO_2 , el TiO_2 actuara por sí mismo como el centro de recombinación para los electrones y huecos fotogenerados, lo que ayuda a que la degradación sea más rápida con el aumento de la concentración de la titania.

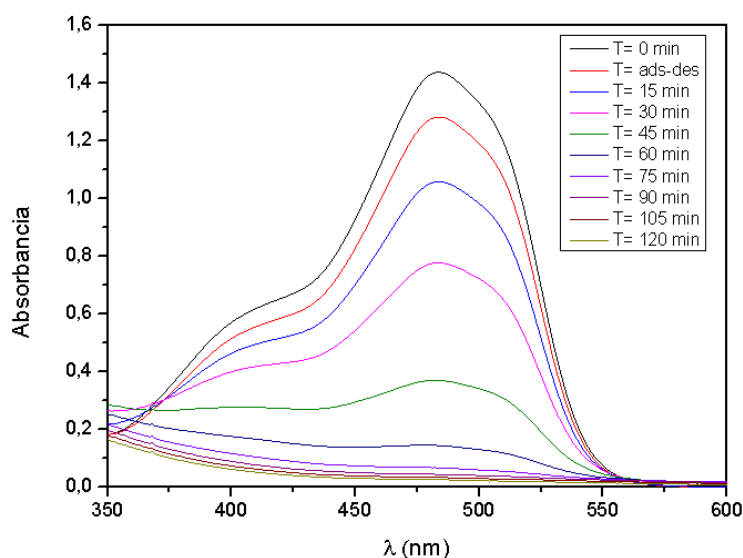


Figura 58. Degradación del colorante Orange II con la MOF MIL-100/2.5% TiO_2 .

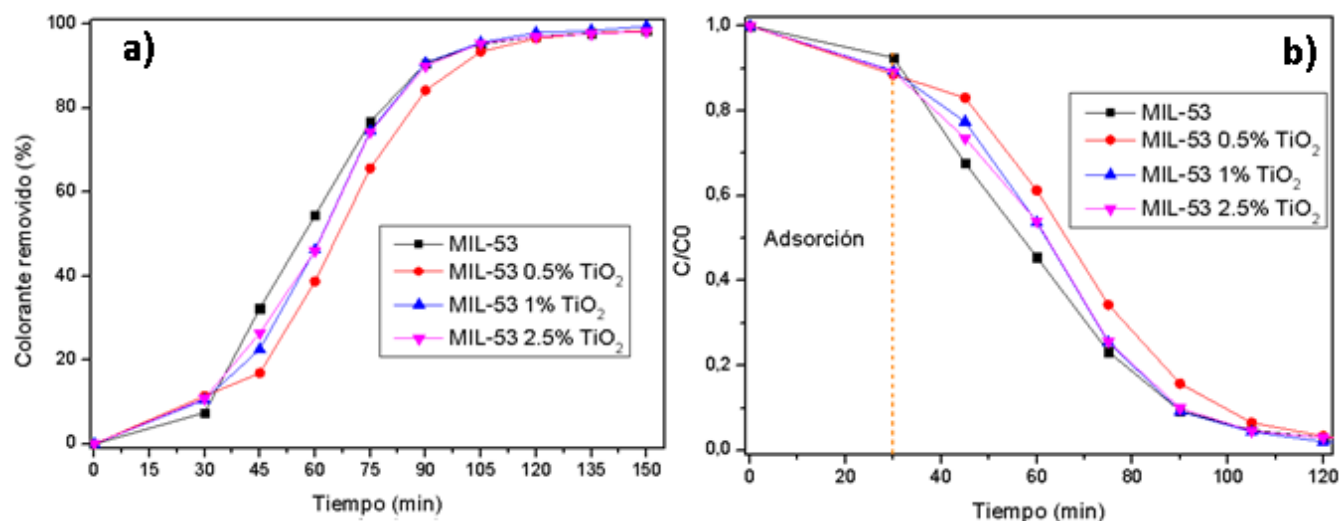


Figura 59. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Orange II con la MOF MIL-53 (Fe) síntesis hidrotermal/solvotermal.

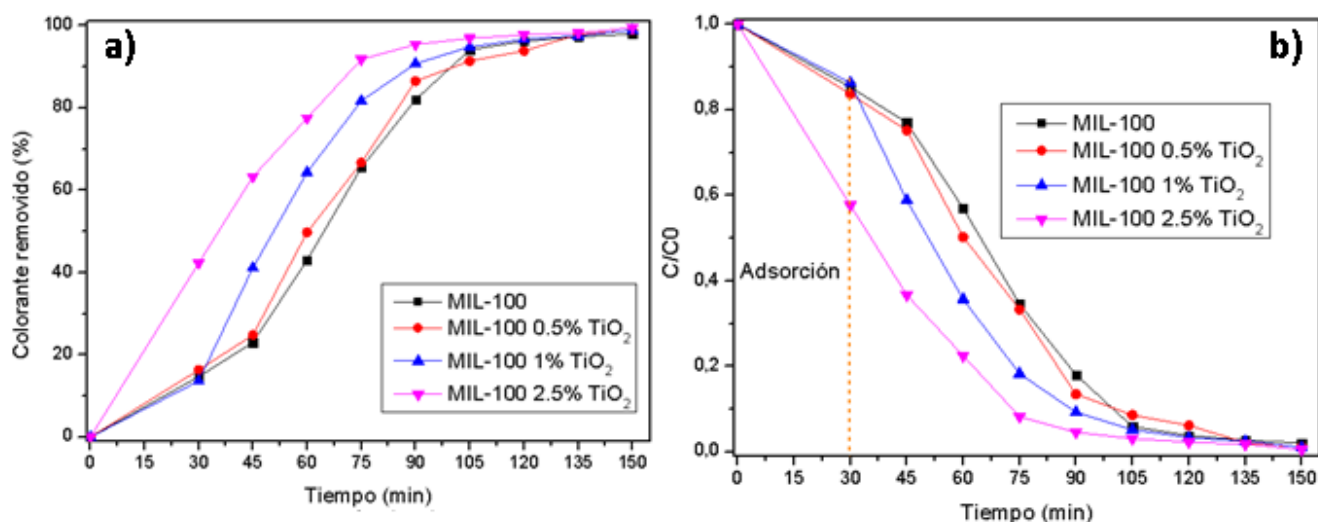


Figura 60. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Orange II con la MOF MIL-100 (Fe), síntesis hidrotermal/solvotermal.

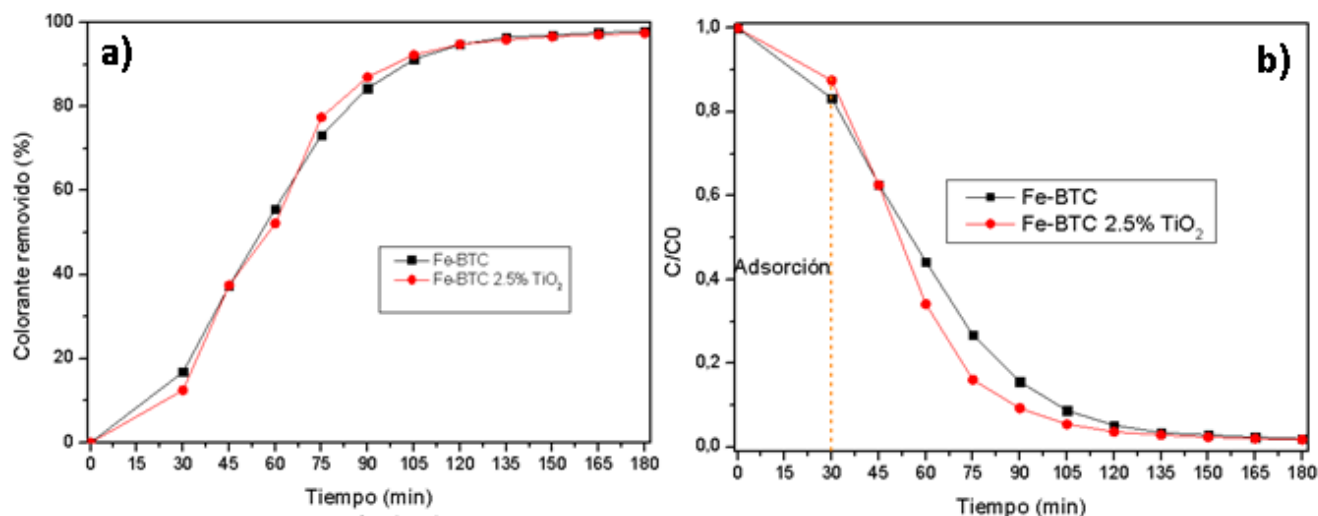


Figura 61. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Orange II con la MOF Fe-BTC síntesis hidrotermal/solvotermal.

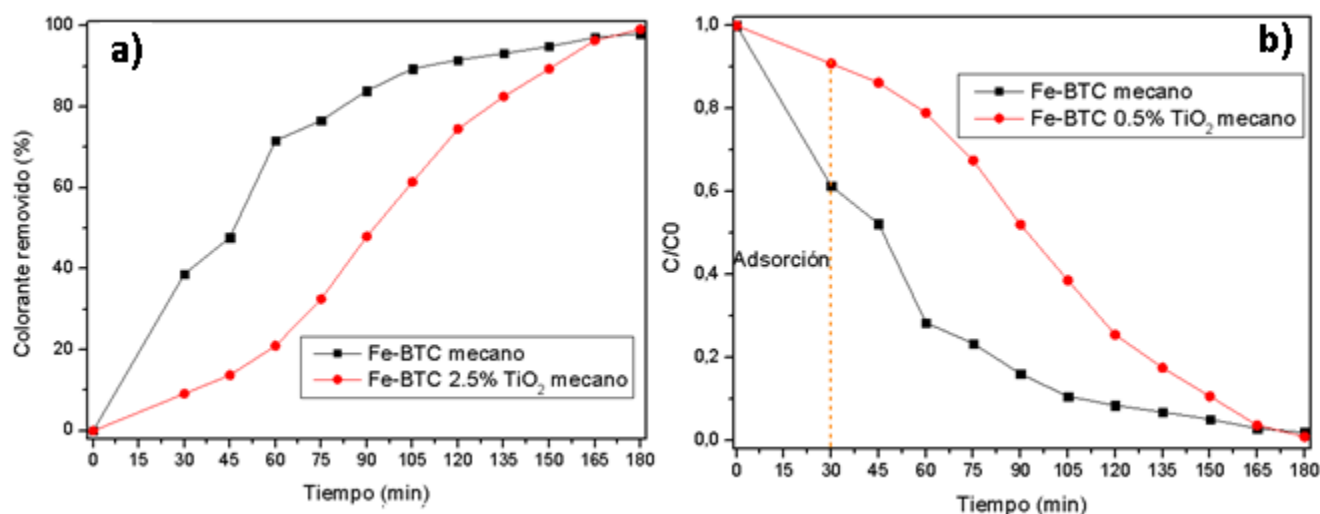


Figura 62. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Orange II con la MOF Fe-BTC síntesis mecanoquímica.

En la tabla 8, observamos que las MOFs MIL-53/ 1% TiO₂ y MIL-100/2.5% TiO₂ tienen resultados muy similares al lograr remover la mayor cantidad de colorante Orange II **99.5%** en un tiempo de 150 minutos de la reacción. Las MOF Fe-BTC sintetizadas por el método hidrotermal/ solvotermal y mecanoquímica los resultados son prácticamente iguales al tener una diferencia muy pequeñas, estas MOFs necesitan de 180 minutos para remover la mayor cantidad del colorante.

Tabla 8. Degradación del colorante Orange II con los diferentes materiales sintetizados.

Material	Tiempo (min)	Colorante removido (%)
MIL-53	150	98.4
MIL-53 0.5% TiO ₂	150	98.5
MIL-53 1% TiO ₂	150	99.5
MIL-53 2.5% TiO ₂	150	98.2
MIL-100	150	97.9
MIL-100 0.5% TiO ₂	150	98.9
MIL-100 1% TiO ₂	150	98.9
MIL-100 2.5% TiO ₂	150	99.5
Fe-BTC	150	97
	180	98
Fe-BTC 2.5% TiO ₂	120	96.6
	150	98
Fe-BTC mecano	150	94.9
	180	98.1
Fe-BTC 2.5% TiO ₂ mecano	150	89.3
	180	99.1

2.3 Evaluación catalítica del Índigo.

La figura 63 muestra los espectros UV-Vis de la actividad fotocatalítica para la degradación del colorante Índigo con la MOF MIL-53/2.5% TiO₂, la tasa de fotodegradación es alta y este colorante se degrada en corto tiempo sin la necesidad de la incorporación de H₂O₂ al compararlo con los otros 2 colorantes. En presencia de luz con suficiente energía, el electrón (e⁻) puede excitarse desde la Banda de Valencia de las MOFs para entrar en su Banda de Conducción y producir agujeros (h⁺). Los orificios fotogenerados con fuerte capacidad de oxidación podría oxidar directamente las moléculas orgánicas adsorbidas, y el radical hidroxilo resultante ([•]OH) también podría descomponer las moléculas del Índigo que estaban adsorbidas sobre la superficie de las partículas de las MOFs. Mientras tanto, el oxígeno molecular puede atrapar los electrones fotogenerados (e⁻) para formar el radical superóxido (O²⁻), que también posee una fuerte capacidad oxidante para decolorar las moléculas de índigo.

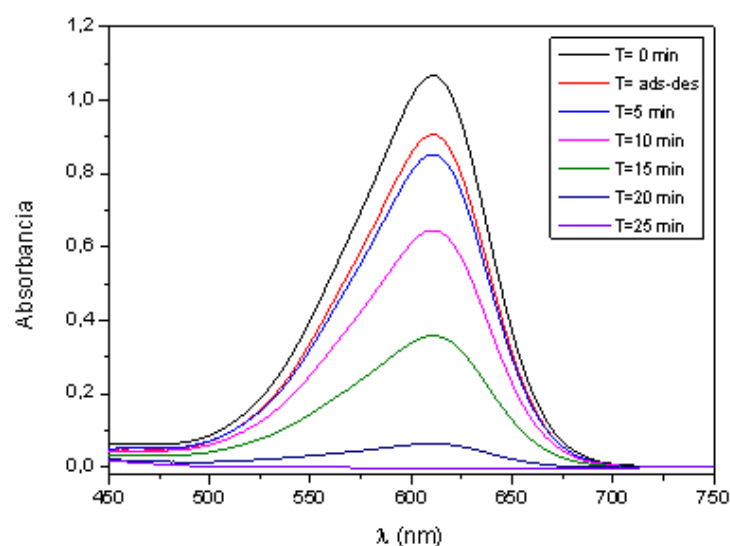


Figura 63. Degradación del colorante índigo con la MOF MIL-53/2.5%TiO₂.

Por lo tanto, con la adición de TiO_2 en forma de nanopartículas en la MOF, la eficiencia de la degradación del Índigo mejora la degradación, como se muestra en la figura 64 la concentración del colorante va disminuyendo de manera rápida; así eliminando una mayor cantidad del colorante. Observamos en la tabla 9 que los materiales presentan una gran eliminación del colorante en periodos de tiempo cortos, la MIL-53 elimina el colorante en un tiempo de 60 minutos y al incorporarle 2.5% TiO_2 un 99.9% del colorante en 55 minutos. Al comparar los materiales en 55 minutos la MOF Fe-BTC es el que degrada menor cantidad de colorante, necesita un tiempo de 70 minutos para degradar 99.8% del colorante. La MOF Fe-BTC sintetizada por el método mecanoquímico tiene mejores resultados al remover el colorante en un periodo de tiempo menor correspondiente a 60 minutos como se muestra en la figura 66 b.

Tabla 9. Degradación del colorante Índigo con los diferentes materiales sintetizados.

Material	Tiempo (min)	Colorante removido (%)
MIL-53	55	99.2
	60	99.9
MIL-53 2.5% TiO_2	55	99.9
	-----	-----
MIL-100	55	74.1
	70	99.5
MIL-100 2.5% TiO_2	55	80.9
	60	99.3
Fe-BTC	55	69.0
	70	99.8
Fe-BTC 2.5% TiO_2	55	65.3
	70	99.2
Fe-BTC mecano	55	86.9
	60	99.8
Fe-BTC 2.5% TiO_2 mecano	55	83.7
	60	99.7

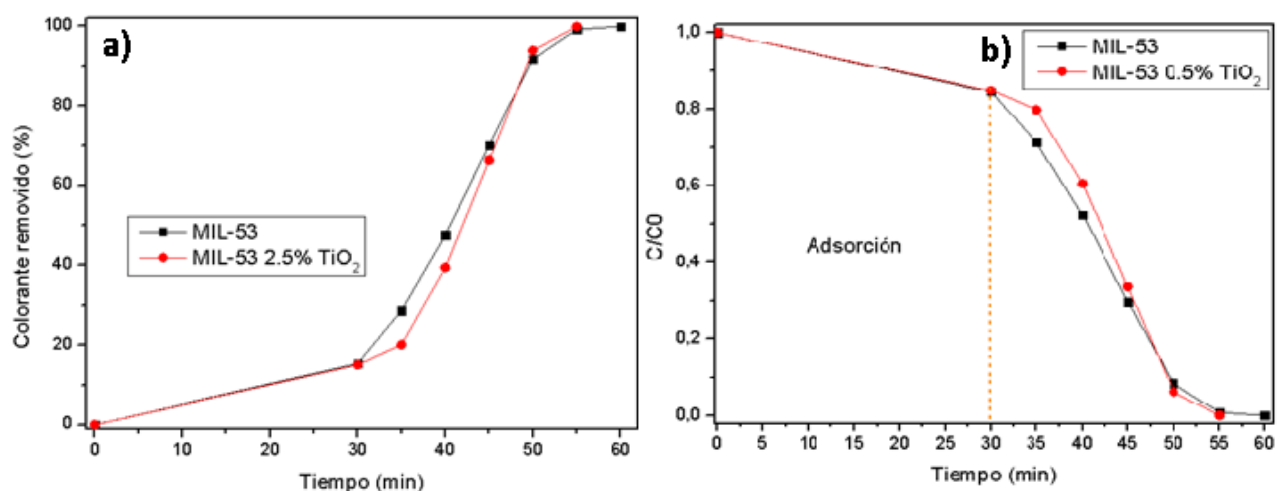


Figura 64. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Índigo con la MOF MIL-53 (Fe) síntesis hidrotermal/solvotermal.

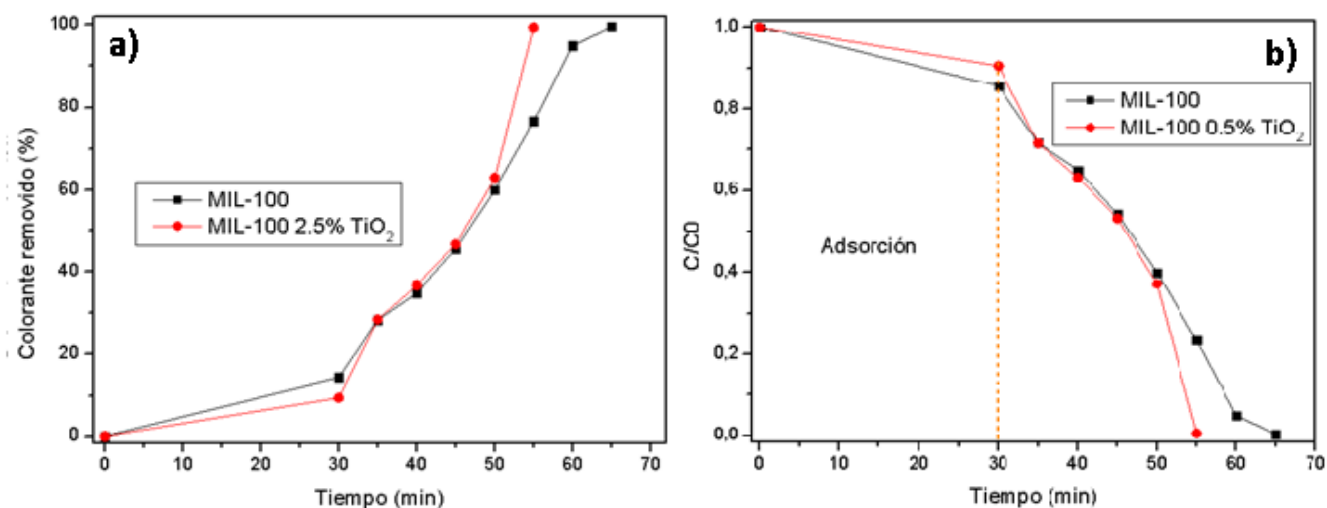


Figura 65. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante Índigo con la MOF MIL-100 (Fe) síntesis hidrotermal/solvotermal.

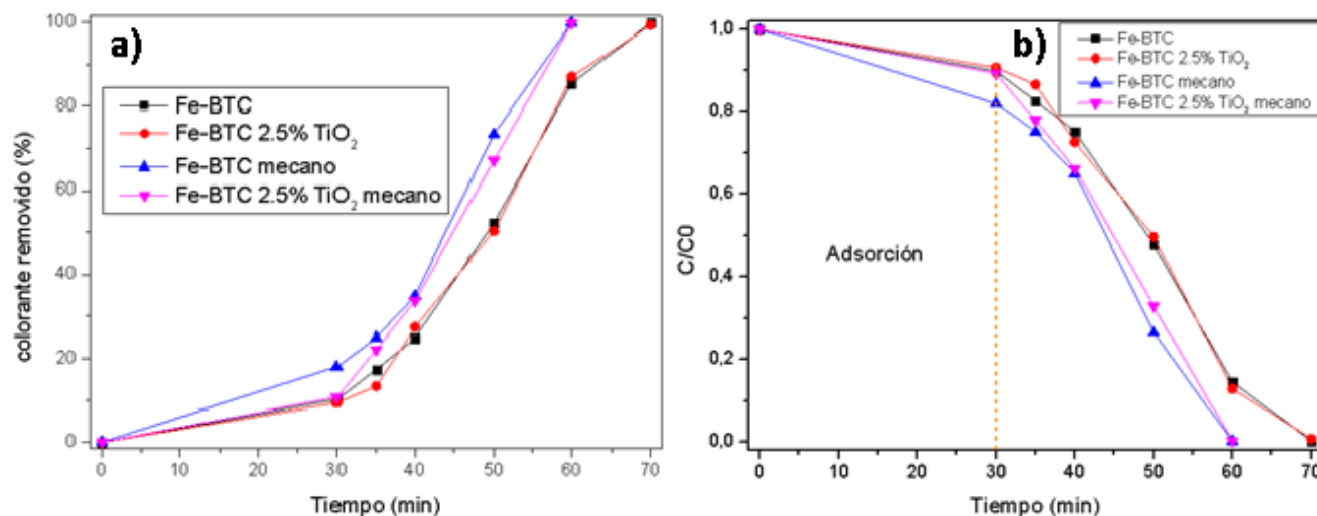


Figura 66. a) Porcentaje del colorante removido respecto al tiempo, b) Concentración sobre concentración inicial del colorante índigo comparando los dos métodos de síntesis.

2.4 Cinética y mecanismo de degradación de los colorantes

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood describe la cinética de degradación fotocatalítica y es expresado como sigue:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C}$$

donde, k_r es la constante de reacción intrínseca y K_{ad} es la constante de adsorción en el equilibrio. Si la adsorción es débil y la concentración del compuesto orgánico es baja, el factor $K_{ad} C$ puede ser despreciado de manera que la ecuación se simplifica a una cinética de pseudo-primer orden con una constante de reacción aparente $K_{app} = k_r K_{ad}$. Después de integrar en el intervalo $[C, C_0]$ se obtiene:

$$\ln \frac{C}{C_0} = K_{app} t$$

Así, al graficar el tiempo vs. $\ln(C/C_0)$ se obtiene una recta, donde la pendiente será la constante de reacción aparente. La tabla 10 muestra las constantes de reacción aparente y los coeficientes de correlación, R^2 , de la degradación del colorante Negro Reactivo 5 y Orange II sobre los materiales MIL-53 (Fe), MIL-100 (Fe) y Fe-BTC.

Los catalizadores con TiO_2 son los que presentan una constante de reacción aparente más grande con respecto a los catalizadores que no lo tienen. El catalizador MIL-100/2.5% TiO_2 es el que presentó una constante de reacción más alta para los dos colorantes de 0.0453 min^{-1} para el Negro Reactivo 5 y 0.0322 min^{-1} para el Orange II. Además, se observa constantes de reacción mayores en la serie FeBTC para el colorante Orange II que en el Negro Reactivo 5, indicativo de que estos materiales son mejores para degradar el Orange II.

Tabla 10. Parámetros cinéticos de la degradación.

Material	COLORANTE			
	Negro Reactivo 5		Orange II	
	K_{app} (min^{-1})	R^2	K_{app} (min^{-1})	R^2
MIL-100	0.255	0.95	0.0236	0.86
MIL-100/0.5% TiO_2	0.0234	0.89	0.0244	0.86
MIL-100/1% TiO_2	0.0335	0.92	0.027	0.93
MIL-100/2.5% TiO_2	0.0453	0.98	0.0322	0.96
MIL-53	0.0236	0.90	0.0262	0.88
MIL-53/0.5% TiO_2	0.0245	0.86	0.0247	0.86
MIL-53/1% TiO_2	0.0279	0.87	0.0292	0.86
MIL-53/2.5% TiO_2	0.0199	0.86	0.0258	0.88
Fe-BTC	0.0133	0.88	0.0223	0.95
Fe-BTC/0.5% TiO_2	0.0125	0.81	-----	-----
Fe-BTC/1% TiO_2	0.0161	0.74	-----	-----
Fe-BTC/2.5% TiO_2	0.0135	0.82	0.0243	0.94
Fe-BTC meca	0.0186	0.75	0.0208	0.98
Fe-BTC/2.5% TiO_2 meca	0.0163	0.54	0.0161	0.70

Un posible mecanismo para la degradación de los colorantes podría ser discutido de la teoría de un semiconductor. La irradiación de luz en los MOFs por fotones con energía igual o mayor a la energía del band gap excita los electrones (e^-) de la banda de valencia a la banda de conducción produciendo huecos (h^+) en la banda de conducción. Los huecos fotogenerados (h^+) con fuerte capacidad oxidante pueden directamente oxidar a las moléculas orgánicas adsorbidas o reaccionar con las moléculas de agua o ión hidroxil (OH^-) para generar los radicales ($\cdot OH$). Los radicales hidroxil ($\cdot OH$) también poseen una capacidad de oxidación muy fuerte y podrían rápidamente degradar a las moléculas orgánicas adsorbidas en la superficie. Mientras, los electrones fotogenerados podrían ser atrapados por el oxígeno molecular para formar radicales ($\cdot O_2^-$), los cuales poseen una fuerte capacidad oxidante para degradar a los colorantes. En la literatura se ha observado que la transferencia del electrón es más eficiente si las moléculas son preadsorbidas en la superficie con una orientación apropiada. Du y col. observaron que el MIL-53 (Fe) mostró baja eficiencia en la degradación del azul de metileno debido a la rápida recombinación de los portadores de carga generados (electrón-hueco) [71]. En nuestro caso observamos que ha mayor capacidad de adsorción del colorante, los materiales son más activos, como los de la serie MIL-100 (Fe).

CONCLUSIONES

- ❖ Todos los materiales mostraron el patrón de difracción característico y la incorporación de las NPs TiO_2 no afectó su estructura cristalina, además, se observó materiales nanoestructurados. Mientras, en las imágenes SEM se observaron las morfologías típicas de cada uno de los MOFs, donde las NPs de TiO_2 no perturban o cambian la morfología de estas.
- ❖ La síntesis de los materiales mediante el método de mecanoquímica o “método verde” donde se suprime o disminuye el uso de disolventes durante la síntesis, lo hace de enorme interés en la actualidad. En nuestro estudio fue posible obtener a los MOFs con estructura cristalina y morfología muy similares a los MOFs sintetizados por el método solvothermal/hidrothermal. Además, es un método poco explorado para la síntesis de estos materiales lo que hace su estudio muy atractivo e importante.
- ❖ La banda prohibida de los materiales logró disminuirse con la incorporación de las NPs de TiO_2 , logrando tener valores de E_g directo e indirecto menores a la MOF sin titania.
- ❖ La eficiencia del proceso de degradación fotocatalítica de los colorantes depende fuertemente de las condiciones óptimas de trabajo, tales como: concentración de la solución problema, concentración del catalizador y pH de la solución.
- ❖ Los fotocatalizadores propuestos en este trabajo mostraron ser una buena alternativa al obtener buenos resultados, logrando eliminar los colorantes con la presencia de éstos.
- ❖ Para lograr disminuir la mayor cantidad de color en el menor tiempo tal como se logró en el proceso de fotocatálisis, es absolutamente necesario emplear las cantidades y concentraciones adecuadas de TiO_2 ; permitiendo así, que el tratamiento de aguas coloreadas mediante fotocatálisis, requiera de tiempos inferiores expuestos a la luz para degradar el color presente en el agua en un alto porcentaje.

- ❖ Con la implementación del sistema de fotocatálisis como alternativa para tratar aguas con los colorantes Negro reactivo 5 y Orange II, se podría decir con base en los resultados obtenidos para lograr altos porcentajes en la mineralización del colorante, que se requieren tiempos de tratamiento con una máximo de tiempo de 180 minuto; mientras que, para degradar el colorante Índigo, a éste le bastaría con un menor tiempo (55 minutos).
- ❖ Se observó que los materiales que tuvieron mejores resultados en comparación a todos los catalizadores son: el catalizador MIL-100/2.5% TiO₂ fue el más eficiente en el proceso de decoloración para el colorante Negro reactivo 5 y Orange II, eliminando la mayor cantidad de colorante en menor tiempo y para el colorante Índigo la MOF MIL-53/2.5% TiO₂.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yerramilly A., Srdhara Chary, N.S. y Dasary S., «Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review,» *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, vol. 4, pp. 245 -273, 2005.
- [2] C.-C. Wang, J.-R. Li, X.-L. Lv, Y.-Q. Zhang y G. Guo, «Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks,» *Energy & Environmental Science*, vol. 7, pp. 2831 - 2867, 2014.
- [3] M.A. Nasalevich, M. van der Veen, F. Kapteijn y J. Gascon, «Metal–organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges,» *Cryst Eng Comm*, vol. 16, nº 23, pp. 4919 -4926, 2014.
- [4] Omar M. Yaghi, Michael O'Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoui y Jaheon Kim, «Reticular synthesis and the design of new materials,» *Nature*, vol. 423, nº 6941, pp. 705-714, 2003.
- [5] Jin-Liang Wang, Cheng Wang y Wenbin Lin, «Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis,» *ACS Catalysis*, vol. 2, nº 12, pp. 2630 - 2640, 2012.
- [6] Ana Lazuen Garay, Anne Pichon y Stuart L. James, «Solvent-free synthesis of metal complexes,» *Chemical Society Reviews*, vol. 36, nº 6, pp. 846-855, 2006.
- [7] Julián Camilo García , María Paula Castellanos , Ángela Uscátegui , Jorge Fernández, Aura Marina Pedroza y Carlos Enrique Daza, «Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas,» *Universitas Scientiarum*, vol. 17, nº 3, pp. 303 -314, 2012.
- [8] R. Maguire, «Occurrence and persistence of dyes in Canadian river,» *Water Science and Technology*, vol. 25, nº 11, pp. 265 -270, 1996.
- [9] Chung, King-Thom, Chung, K.-T y Stevens, S. Edward, «Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths,» *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 12, nº 11, pp. 435 - 441, 1993.
- [10] E. Isarain Chávez, S. Ramírez Martínez, M. Maldonado Vega, J. Lambert y J. M. Peralta Hernández, «Superficie de respuesta aplicada al tratamiento de aguas residuales acoplando DSA y fotocátalisis,» *Tecnología y Ciencias del Agua*, vol. 6, nº 2, pp. 51 - 67, 2015.
- [11] A. Cortazar Martínez, C. A. González Ramírez, C. Coronel Olivares, J. A. Escalante Lozada y J. Castro Rosas, «BIOTECNOLOGÍA APLICADA A LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL,» *Universidad y ciencia*, vol. 28, nº 2, pp. 187 - 199, 2012.
- [12] André B. dos Santos, Francisco J. Cervantes y Jules B. van Lier, «Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology,» *Bioresource Technology*, vol. 98, nº 12, pp. 2369 -2385, 2007.

- [13] A. Demirbas, «Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, nº 1, pp. 1 - 9, 2009.
- [14] Marco S. Lucas y José A. Peres, «Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation,» *Dyes and Pigments*, vol. 71, nº 3, pp. 236 -244, 2006.
- [15] Nadia Riaza, F.K. Chong y Binay K. Dutta, «Photodegradation of Orange II under visible light using Cu–Ni/TiO₂: Effect of calcination temperature,» *Chemical Engineering Journal*, Vols. %1 de %2185 - 186, pp. 108 - 119, 2012.
- [16] Mehdi Shirzad-Sibonia, Seyed Javad Jafaric, Omid Giahid, Imsoon Kime, Seung-Mok Leef y Jae-Kyu Yangg, «Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, nº 4, pp. 1432-1437, 2014.
- [17] Sandeep Kumar Sharma, Haripada Bhunia y Pramod Kumar Bajpai, «Photocatalytic Decolorization Kinetics and Mineralization of Reactive Black 5 Aqueous Solution by UV/TiO₂ Nanoparticles,» *Clean Soil Air Water*, vol. 40, nº 11, pp. 1290-1296, 2012.
- [18] Chan Wai Soo, Joon Ching Juana y Chin Wei Laia, «Fe-doped mesoporous anatase-brookite titania in the solar-light-induced photodegradation of Reactive Black 5 dye,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 68, pp. 153-161, 2016.
- [19] Thomas Lazar, «Industrial dyes chemistry, properties, applications.,» *Color research and application*, vol. 30, nº 1, pp. 74-75, 2004.
- [20] Liliana Guerrero Porras, Elizabeth Serna, Santiago Cardona Gallo, Gloria Cadavid - Restrepo, Camilo Suárez y Luz Quintero Rendón, «Consorcio microbiano nativo con actividad catalítica para remoción de índigo y surfactantes en agua residual industrial textil a través de una matriz de inmovilización,» *Revista Colombiana de Biotecnología*, vol. 16, nº 1, 2014.
- [21] Castillo, L. y Ortega, K., «Evaluación de tres soportes de inmovilización y dos condiciones para *Trametes versicolor* en la remoción del colorante negro reactivo 5 en columna de burbujeo,» Universidad Javeriana, Bogotá, 2007.
- [22] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. y Nigam, P., «Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,» *Biores Technol*, vol. 77, pp. 247 - 255, 2001.
- [23] M. Nasalevich, M. v. d. Veen y F. Kapteijn, «Metal–organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges,» *Cryst Eng Comm*, vol. 16, nº 23, pp. 4919 -4926, 2014.
- [24] Ryan J. Kupplera, Daren J. Timmons, Qian-Rong Fanga, Jian-Rong Lia, Trevor A. Makala, Mark D. Younga, Daqiang Yuana, Dan Zhaoa, Wenjuan Zhuanga y Hong-Cai Zhoua, «Potential applications of metal-organic frameworks,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253, nº 23, pp. 3042 - 3066, 2009.

- [25] So-Cho Hye, Baoging Ma, SonBinh T. Nguyen, Joseph T. Hupp y Thomas E. Albrecht-Schmitt, «A metal–organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation,» *Chemical Communications*, vol. 24, pp. 2563 - 2565, 2006.
- [26] F. G. Cirujano, X. Llabrés i, X. F. y A. Corma, «MOFs as multifunctional catalysts: One-pot synthesis of menthol from citronellal over a bifunctional MIL-101 catalyst,» *Dalton Transactions*, vol. 41, nº 14, pp. 4249 - 4254, 2012.
- [27] Niraj K. Singh y Meenakshi Hardi, «Mechanochemical synthesis of an yttrium based metal–organic framework,» *Chemical Communications*, vol. 49, nº 10, pp. 972-974, 2013.
- [28] Wenbing Yuan, Jackie O'Conno y Stuart L. James, «Mechanochemical synthesis of homo- and hetero-rare-earth(III) metal–organic frameworks by ball milling,» *Cryst Eng Comm*, vol. 12, nº 11, pp. 3515-3517, 2010.
- [29] G. Férey, «Hybrid porous solids: past, present, future,» *Chemical Society Reviews*, vol. 31, nº 1, pp. 191-214, 2008.
- [30] Maria Klimakow, Peter Klobes y Andreas F. Thünemann, «Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas,» *Chemistry of Materials*, vol. 22, nº 18, pp. 5216-5221, 2010.
- [31] Tomislav Friščić y László Fábián, «Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG),» *Cryst Eng Comm*, vol. 11, nº 5, pp. 743-745, 2009.
- [32] Gerd Kaupp, «Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking,» *Cryst Eng Comm*, vol. 11, nº 3, pp. 388-403, 2009.
- [33] Dario Braga, Stefano L. Gialfreda y Fabrizia Grepioni, «Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks,» *Dalton Transactions*, vol. 6, nº 11, pp. 1249-1263, 2006.
- [34] G. Kaupp, «Reactive milling with metals for environmentally benign sustainable production,» *Cryst Eng Comm*, vol. 13, nº 9, pp. 3108-3121, 2011.
- [35] G.-W. Wang, «Mechanochemical organic synthesis,» *Chemical Society Reviews*, vol. 42, nº 18, pp. 7668-7700, 2013.
- [36] T. Friščić, «New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 7599-7605, 2010.
- [37] Wenbing Yuan, Ana Lazuen Garay y Anne Pichon, «Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: Cu₃(BTC)₂ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate),» *Cryst Eng Comm*, vol. 12, pp. 4063-4065, 2010.
- [38] T. Friščić, «Supramolecular concepts and new techniques in mechanochemistry: cocrystals, cages, rotaxanes, open metal–organic frameworks,» *Chemical Society Reviews*, vol. 41, nº 9, pp. 3493-3510, 2012.

- [39] Wenbing Yuan, Ana Lazuen Garay y Anne Pichon, «Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: Cu₃(BTC)₂ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate),» *Cryst Eng Comm*, vol. 12, nº 12, pp. 4063-4065, 2010.
- [40] Stuart L. James, Christopher J. Adams y Carsten Bolm, «Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis,» *Chemical Society Reviews*, vol. 41, nº 1, pp. 413-447, 2012.
- [41] Christos Comninellis, Agnieszka Kapalka, Sixto Malato, Simon A Parsons, Ioannis Poulios y Dionissios Mantzavinos, «Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 83, nº 6, pp. 769 - 776, 2008.
- [42] P. C. L. Bianchi, «iris ceramica,» [En línea]. Available: <http://www.irisceramica.com>. [Último acceso: 28 junio 2016].
- [43] K. G. M. Laurier, «Iron(III)-Based Metal–Organic Frameworks As Visible Light Photocatalysts.,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, nº 41, pp. 14488 - 14491, 2013.
- [44] Angus Crake, Konstantinos C. Christoforidis, Andreas Kafizas, Spyridon Zafeiratos y Camille Petit, «CO₂ capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO₂/MOF nanocomposites under UV–vis irradiation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 210, pp. 131-140, 2017.
- [45] INEGI, «“ESTADÍSTICAS A PROPÓSITO DEL... DÍA MUNDIAL DEL AGUA”,» 22 Marzo 2015. [En línea]. Available: <http://www.inegi.org.mx/saladeprensa/aproposito/2015/agua0.pdf>. [Último acceso: 30 Junio 2016].
- [46] Yingjie Li, Guangshun Hou y Juan Yang, «Facile synthesis of MOF 235 and its superior photocatalytic capability under visible light irradiation,» *RSC Advances An international journal to further the chemical sciences*, vol. 6, nº 2, pp. 16395-16403, 2016.
- [47] Mansoor Anbia, Vahid Hoseini y Sara Sheykhi, «Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235),» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, nº 3, pp. 1149-1152, 2012.
- [48] Romain Canioni, Catherine Roch-Marchal, Patricia Horcajada y Patricia Horcajada, «Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100(Fe),» *Journal of materials chemistry*, vol. 21, nº 4, pp. 1226-1233, 2011.
- [49] Dengke Wang y Zhaohui Li, «Coupling MOF-based photocatalysis with Pd catalysis over Pd@MIL-100(Fe) for efficient N-alkylation of amines with alcohols under visible light,» *Journal of Catalysis*, vol. 342, pp. 151-157, 2016.
- [50] P. L. Llewellyn, P. Horcajada y G. Maurin, T. D., «Complex Adsorption of Short Linear Alkanes in the Flexible Metal-Organic-Framework MIL-53(Fe),» *Journal of the american chemical society*, vol. 131, nº 36, pp. 13002-13009, 2009.

- [51] M. e. C. L. G. Reyes, *Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas.*, México, D.F. : Tesis Doctoral, 2009.
- [52] Chan Wai Sooa, Joon Ching Juana y Chin Wei Laia, «Fe-doped mesoporous anatase-brookite titania in the solar-light-induced photodegradation of Reactive Black 5 dye,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 68, pp. 153-161, 2016.
- [53] Preeti S. Mishra, Jignasa N. Solanki y ZVP Murthy, «TiO₂ nanoparticles synthesis for application in proton exchange membranes,» *Crystal Research y Technology*, vol. 48, nº 11, pp. 969-976, 2013.
- [54] Enamul Haque, Jong Won junio y Sung Hwa Jhung, «Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, nº 1, pp. 507-511, 2011.
- [55] Arnošt Zukal, Maksym Opanasenko, Miroslav Rubeš, Petr Nachtigall y Jacek Jagiello, «Adsorption of pentane isomers on metal-organic frameworks Cu-BTC and Fe-BTC,» *Catalysis Today*, vol. 243, pp. 69-75, 2014.
- [56] L. BIAN, M. SONG, T. ZHOU y X. ZHAO, «Band gap calculation and photo catalytic activity of rare earths doped rutile TiO₂,» *J. Rare Earths*, vol. 27, nº 3, pp. 461-468, 2009.
- [57] Rui Li, Jiahua Hu, Mingsen Deng, Helin Wang, Xijun Wang, Yingli Hu, Hai-Long Jiang, Jun Jiang, Qun Zhang, Yi Xie y Yujie Xiong, «Integration of an Inorganic Semiconductor with a Metal–Organic Framework: A Platform for Enhanced Gaseous Photocatalytic Reactions,» *Advanced Materials*, vol. 26, nº 28, pp. 4783-4788, 2014.
- [58] M.Lubas, J.J.Jasinski, M.Sitarz, L.Kurpaska, P.Podsiad y J.Jasinski, «Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 133, pp. 1-892 , 2014.
- [59] Arnošt Zukal, Maksym Opanasenko, Miroslav Rubeš, Petr Nachtigall y Jacek Jagiello, «Adsorption of pentane isomers on metal-organic frameworks Cu-BTC and Fe-BTC,» *Catalysis Today*, vol. 23, pp. 69-75, 2015.
- [60] Nguyen Duy Trinh y Seong-Soo Hong, «Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue OverMIL-53(Fe) Prepared Using Microwave-AssistedProcess Under Visible Light Irradiation,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 15, p. 5450–5454, 2015.
- [61] Qiying Xie, Yan Li, Zhaoling Lv , Hang Zhou, Xiangjun Yang, Jing Chen y Hong Guo, «Effective Adsorption and Removal of Phosphate from Aqueous Solutions and Eutrophic Water by Fe-based MOFs of MIL-101,» *Scientific Reports*, vol. 7, 2017.

- [62] Enamul Haque, Jong Won Jun y Sung Hwa Jung, «Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235),» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, nº 1, pp. 507-511, 2011.
- [63] Andrea C. Sudik, Adrien P. Côté y Omar M. Yaghi, «Metal-Organic Frameworks Based on Trigonal Prismatic Building Blocks and the New “acs” Topology,» *Inorganic Chemistry*, vol. 44, nº 9, p. 2998–3000, 2005.
- [64] Shan Huang, Kai-Li Yang, Xiao-Fang Liu, Hu Pan y Heng Zhang and Song Yan, «MIL-100(Fe)-catalyzed efficient conversion of hexoses to lactic acid,» *Royal Society of Chemistry*, vol. 7, pp. 5621-5627, 2017.
- [65] Tuan. A. Vu, Giang. H. Le, Canh. D. Dao, Lan. Q. Dang, Kien. T. Nguyen, Quang. K. Nguyen, Phuong. T. Dang, Hoa. T. K. Tran, Quang. T. Duong, Tuyen. V. Nguyen y Gun. D. Lee, «Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53(Fe) as a highly efficient adsorbent,» *RSC Advances*, vol. 5, nº 7, pp. 5261-5268, 2015.
- [66] N.V. Maksimchuk, M.N. Timofeeva, M.S. Melgunov, A.N. Shmakov y Yu.A. Chesalov, «Catalizadores de oxidación selectiva heterogéneos basados en el polímero de coordinación MIL-101 y polioxometalatos sustituidos con metal de transición,» *Journal of Catalysis*, vol. 257, nº 2, pp. 315-323, 2008.
- [67] Caihong Zhang, Lunhong Ai y Jing Jiang, «Solvothermal synthesis of MIL-53(Fe) hybrid magnetic composites for photoelectrochemical water oxidation and organic pollutant photodegradation under visible light,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, nº 6, pp. 3074-3081, 2015.
- [68] E. Rojas García, R. López Medina, M. May Lozano, I. Hernández Pérez, M. J. Valero y A. M. Maubert Franco, «Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate,» *Materials*, vol. 7, nº 12, pp. 8037-8057, 2014.
- [69] S.-H. Huo y X.-P. Y. Yan, «Metal-organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 7449-7455, 2012.
- [70] J. Gordon, H. Kazemian y S. Rohani, «MIL-53(Fe), MIL-101, and SBA-15 porous materials: Potential platforms for drug delivery,» *Materials Science and Engineering: C*, vol. 47, nº 1, pp. 172-179, 2015.
- [71] J.-J. Du, Y.-P. Yuan, J.-X. Sun, F.-M. Peng, X. Jiang, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen y J.-F. Zhu, «New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, nº 1-3, pp. 945-951, 2011.
- [72] Ada L. Ryland, «X-RAY DIFFRACTION,» *JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION*, vol. 35, nº 2, pp. 80-83, 1958.

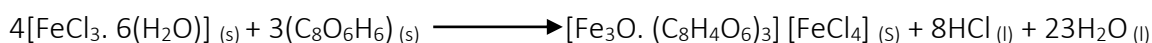
- [73] D. M. More y R. C. Reynolds, *X'Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1997.
- [74] G. Perez, «Espectrometría», 2017. [En línea]. Available: https://www.espectrometria.com/espectrometria_raman#. [Último acceso: 21 Febrero 2018].
- [75] P. Mondragón Cortez, *ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO PARA TODOS*, Jalisco, México: D.R. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C., 2017.
- [76] N. Gomez Cerezo, «Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas basados en CeO₂/TiO₂,» Tesis, Madrid, 2013.
- [77] G. Vázquez Nin y O. Echeverría, *Introducción a la Microscopía Electrónica aplicada a la Ciencias Biológicas*, México: Fondo de Cultura Económica, 2000.
- [78] T. Friščić, «Supramolecular concepts and new techniques in mechanochemistry: cocrystals, cages, rotaxanes, open metal-organic frameworks,» *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 3493-3510, 2012.
- [79] Tomislav Friščić y László Fábián, «Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG,» *Cryst Eng Comm*, vol. 11, pp. 743-745, 2009.
- [80] Wenbing Yuan, Jackie O'Conno y Stuart L. James, «Mechanochemical synthesis of homo- and hetero-rare-earth(III) metal-organic frameworks by ball milling,» *Cryst Eng Comm*, vol. 12, pp. 3515-3517, 2010.
- [81] Stuart L. James, Christopher J. Adams y Carsten Bolm, «Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis,» *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 413-447, 2012.
- [82] Peramaiah Karthik, Alagarsamy Pandikumar, Mani Preeyanghaa, Mariyappan Kowsalya y Bernaurdshaw Neppolian, «Amino-functionalized MIL-101(Fe) metal-organic framework as a viable fluorescent probe for nitroaromatic compounds,» *Microchimica Acta*, vol. 184, nº 7, p. 2265-2273, 2017.

ANEXOS

ANEXO A

Cálculos para obtener el porcentaje en peso requerido del TiO₂.

MOF-235 (Fe) se siguió el siguiente procedimiento:



Real necesario.



Rendimiento

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Rendimiento de la reacción}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100$$

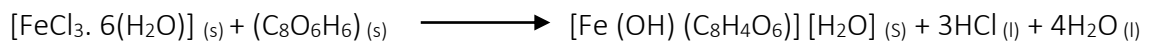
$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{0.1208}{0.1649} \times 100 = 73.25 \%$$

Por lo que, si se tiene un rendimiento de 73.25% para cada caso, se requiere la siguiente cantidad de nanopartículas de TiO₂.

Tabla 11. Cantidad requerida de nanopartículas para cada material.

Porcentaje en peso de NPs TiO ₂	Gramos de NPs TiO ₂
2.5	0.00302
1	0.00121
0.5	0.000604

MOF MIL-53 (Fe):



Real necesario.



Rendimiento

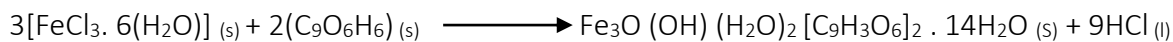
$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{0.26287}{0.5376} \times 100 = 48.89 \%$$

Por lo que, si se tiene un rendimiento de 48.89% para cada caso se requiere la siguiente cantidad de nanopartículas de TiO_2 .

Tabla 12. Cantidad requerida de nanopartículas para cada material.

Porcentaje en peso de NPs TiO_2	Gramos de NPs TiO_2
2.5	0.00672
1	0.0027
0.5	0.001344

MOF MIL-100 (Fe):



Real necesario.



Rendimiento

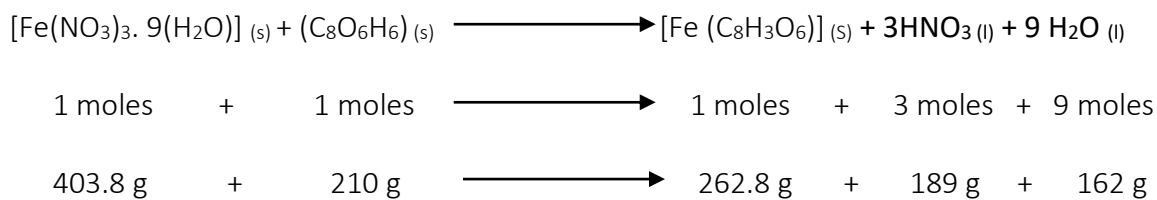
$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{0.8850}{2.1656} \times 100 = 40.87 \%$$

Por lo que si se obtiene un rendimiento de 40.87% para cada caso se requiere la siguiente cantidad de nanopartículas de TiO_2 .

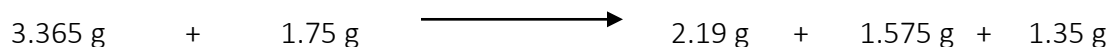
Tabla 13. Cantidad requerida de nanopartículas para cada material.

Porcentaje en peso de NPs TiO_2	Gramos de NPs TiO_2
2.5	0.02212
1	0.0089
0.5	0.00442

MOF FeBTC:



Real necesario.



Rendimiento

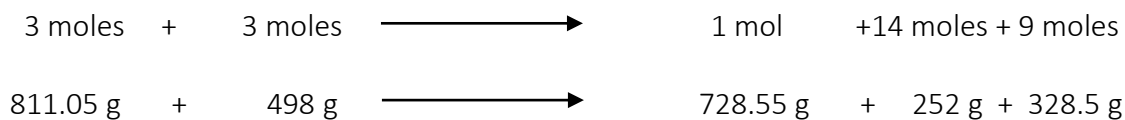
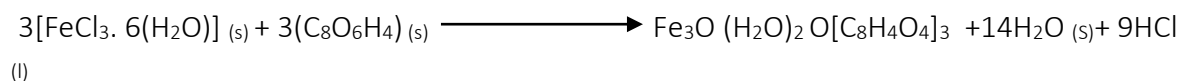
$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{2.08}{2.19} \times 100 = 94.97 \%$$

Por lo que si se obtiene un rendimiento de 94.97 % para cada caso se requiere la siguiente cantidad de nanopartículas de TiO_2 .

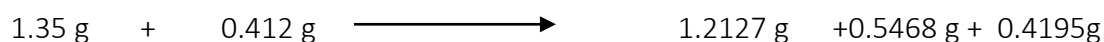
Tabla 14. Cantidad requerida de nanopartículas para cada material.

Porcentaje en peso de NPs TiO_2	Gramos de NPs TiO_2
2.5	0.05199
1	0.02079
0.5	0.01039

MOF MIL-101 (Fe):



Real necesario.



Rendimiento

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{0.7030}{1.2127} \times 100 = 57.97 \%$$

Por lo que si se obtiene un rendimiento de 40.87% para cada caso se requiere la siguiente cantidad de nanopartículas de TiO_2 .

Tabla 15. Cantidad requerida de nanopartículas para cada material.

Porcentaje en peso de NPs TiO_2	Gramos de NPs TiO_2
2.5	0.01757
1	0.00702
0.5	0.00351

ANEXO B

Difracción de Rayos-X

La técnica de Difracción de Rayos-X se ha convertido en una técnica cada vez más importante para análisis cualitativos y análisis cuantitativos, así como para estudios fundamentales de las propiedades y estructuras de los materiales [72]. La naturaleza no destructiva de la técnica lo hace particularmente valiosa porque con frecuencia se necesita obtener una gran cantidad de información sobre una pequeña muestra de material. La característica única de la difracción de Rayos-X como técnica para el análisis cualitativo es que los componentes son identificados como compuestos específicos.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de Rayos-X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de Rayos-X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de Rayos-X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Ec. 1}$$

Los términos de la ecuación corresponden a: d: distancia interplanar, n: numero entero que representa el orden de difracción, λ : longitud de onda de la fuente de Rayos-X.

Cada sólido se organiza de una forma diferente en el espacio, ya que la distancia entre los diferentes planos que definen la red cristalina, determinan el valor del ángulo de Bragg. Este ángulo de Bragg, se considera la “huella de identidad” y permite que cada sólido ordenado tenga su propio difractograma de Rayos-X. Esta técnica permite conocer gran cantidad de

parámetros, como el tamaño de partícula, los parámetros de red de la celda unidad de la estructura cristalina y las tensiones que existen dentro de ellas. El tamaño de partícula se puede determinar a partir de la ecuación de Debye-Scherrer descrita a continuación.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \sin \theta} \quad \text{Ec.2}$$

Los términos de la ecuación corresponden a: β : Anchura a mitad de altura del pico utilizado, λ : Longitud de onda de la fuente de Rayos-X, k : 0,9, suponiendo forma esférica para los cristales, θ : Angulo de difracción, t : Tamaño de partícula [73].

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Philips X'Pert usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.1541$ nm). Las muestras se examinaron en un intervalo de 4 a 50° (2θ) con un tamaño de paso de 0.02 °/min y a una velocidad de 0.4 °/min.

Espectroscopía Raman

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo. Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Una ventaja de la espectroscopía Raman es que en esta técnica el agua es inactiva [74].

Los análisis fueron realizados en un espectrómetro microRaman InVia (Renishaw). Los espectros se obtuvieron usando un láser verde (532 nm, 1% potencia), en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , cinco acumulaciones de 10 segundos.

Espectroscopía Infrarroja por trasformada de Fourier (IRFT)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales, generando un patrón característico similar a una huella digital [75].

Esta técnica se fundamenta en la medición de la absorbancia de un haz infrarrojo a través de una muestra registrando la energía absorbida

Los análisis FTIR de los materiales se realizaron en un equipo ThermoNicolet 700, operado en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . El método utilizado fue el de pastilla utilizando bromuro de potasio (KBr) como dispersante.

Espectroscopía UV/Vis de reflectancia difusa.

La espectroscopía UV-Visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190nm y 800nm. Como, en este caso, los materiales son una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa.

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado.

El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absortividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos $f(x)$, donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida [76].

Los materiales se analizaron en un espectrómetro Varian, Cary 1G para conocer el valor de la brecha energética, en un intervalo de longitud de onda de 200 hasta 800 nm.

Microscopia electrónica de barrido (MEB).

El Microscopio electrónico de barrido MEB o SEM (del inglés Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies [77].

La morfología de los materiales MOF se examinó en un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N con electrones secundarios para obtener una imagen de la morfología de la muestra; además, se realizó una espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) y Mapeo para identificar semicuantitativamente la composición química de los materiales.

ANEXO C

Espectros UV-Vis de colorante Negro reactivo 5 con la MOF MIL-53 (Fe) y las MOF $\text{TiO}_2/\text{MIL-53 (Fe)}$.

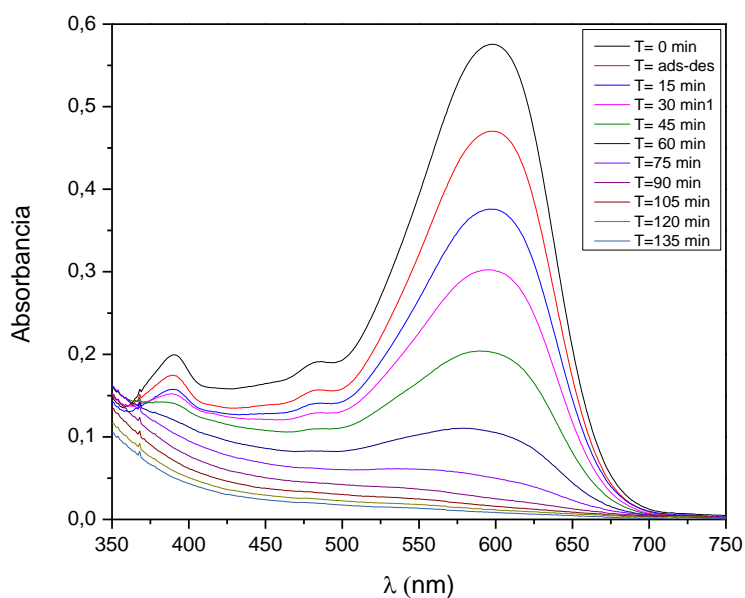


Figura 67. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-53 (Fe).

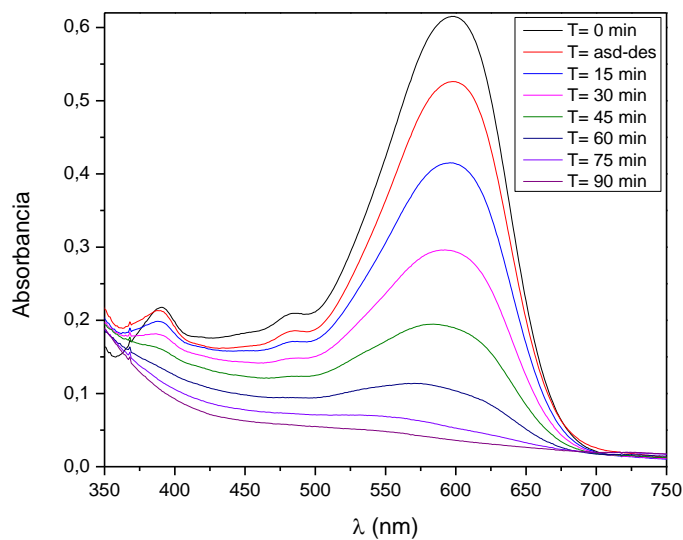


Figura 68. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-53/0.5% TiO_2 .

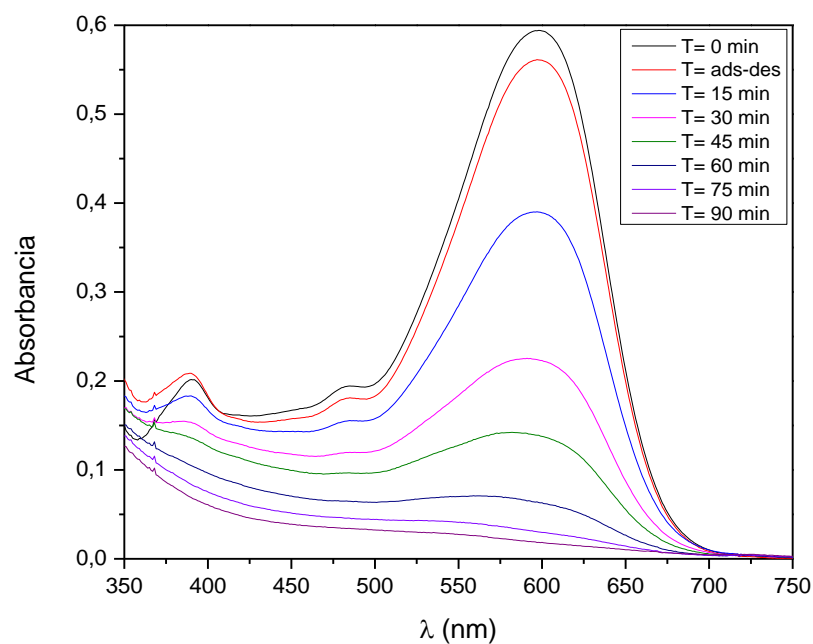


Figura 69. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-53/1%TiO₂.

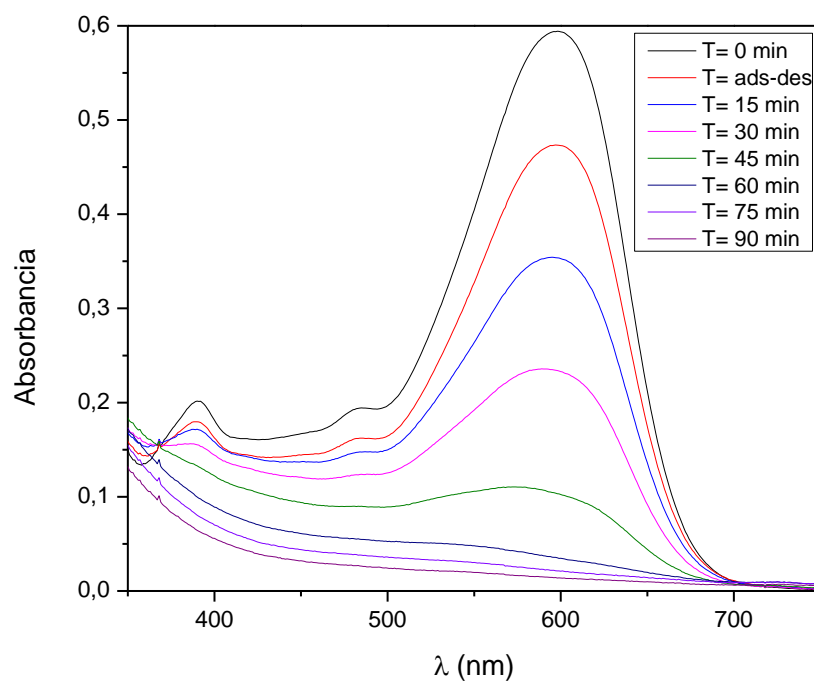


Figura 70. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-53/2.5%TiO₂.

Espectros UV-Vis de colorante Negro reactivo 5 con la MOF MIL-100 (Fe) y las MOF $\text{TiO}_2/\text{MIL-100 (Fe)}$.

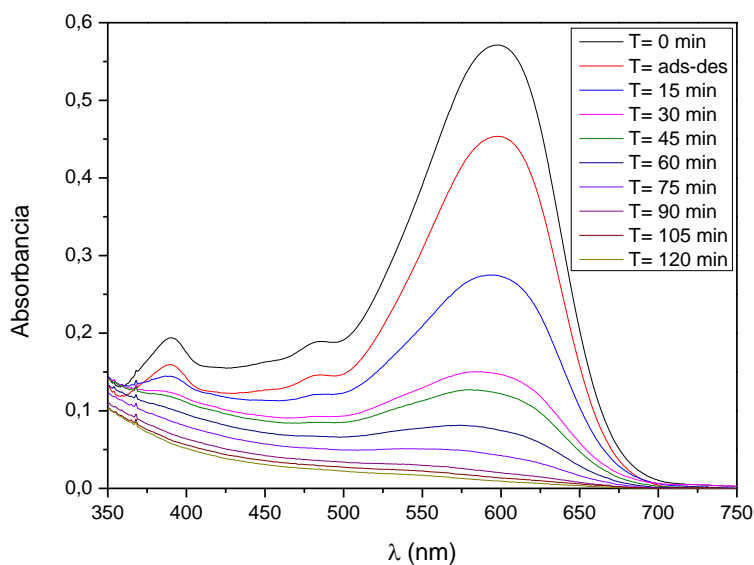


Figura 71. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MOF MIL-100.

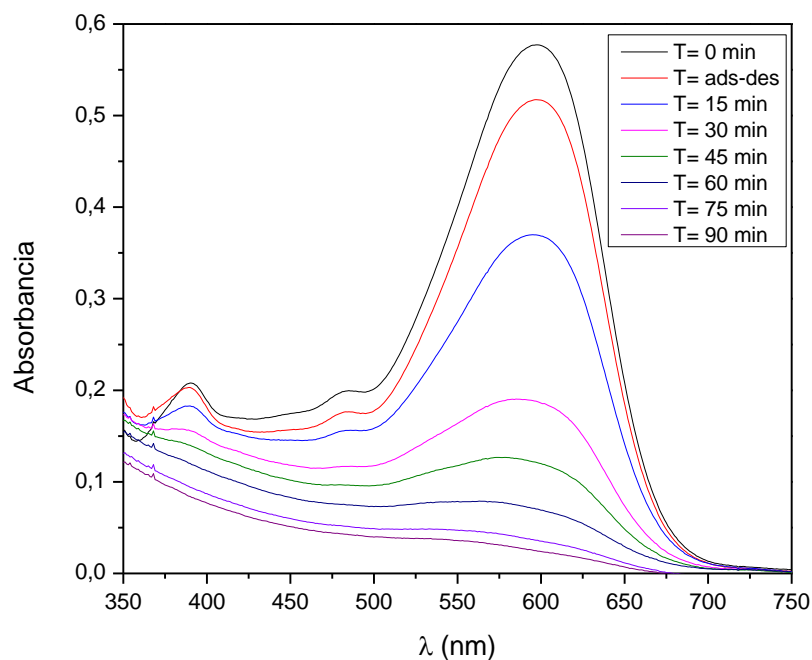


Figura 72. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-100/0.5% TiO_2 .

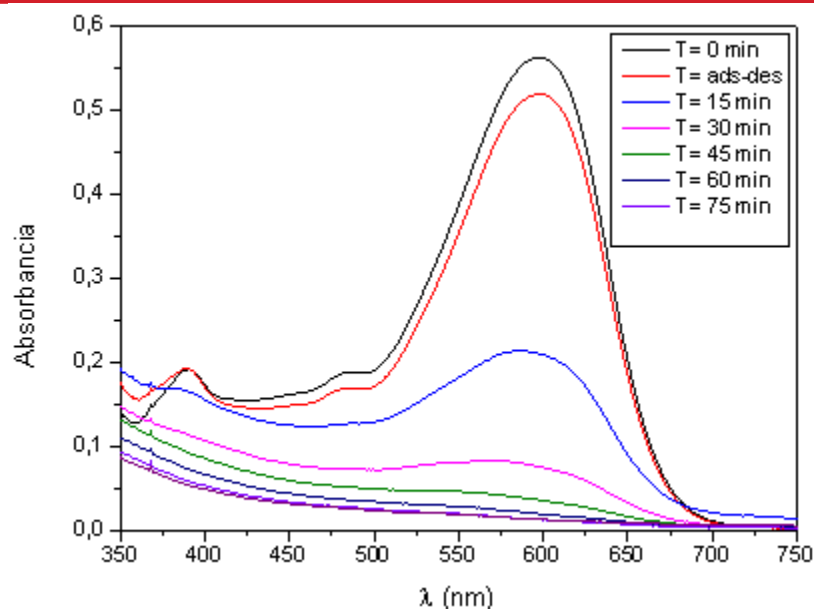


Figura 73. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-100/1%TiO₂.

Espectros UV-Vis de colorante Negro reactivo 5 con la MOF Fe-BTC y las MOF TiO₂/Fe-BTC.

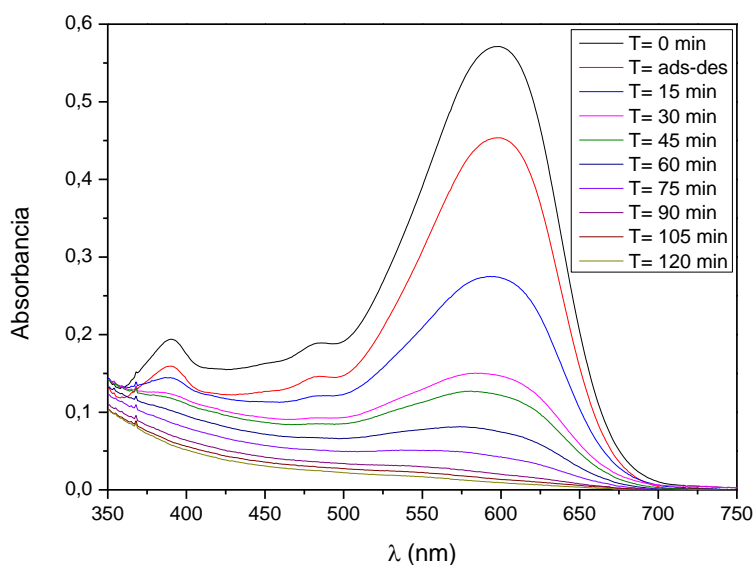


Figura 74. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF Fe-BTC.

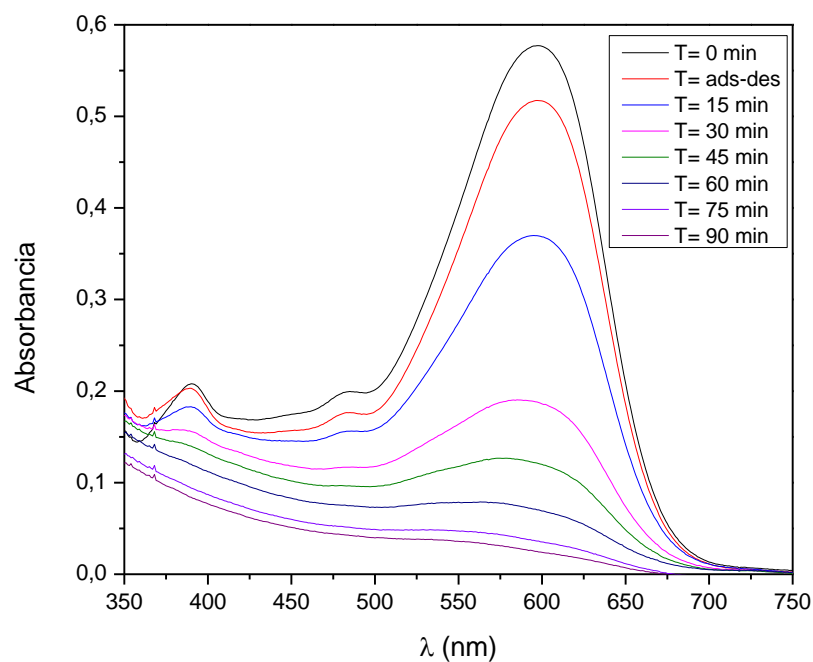


Figura 75. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF Fe-BTC/0.5%TiO₂.

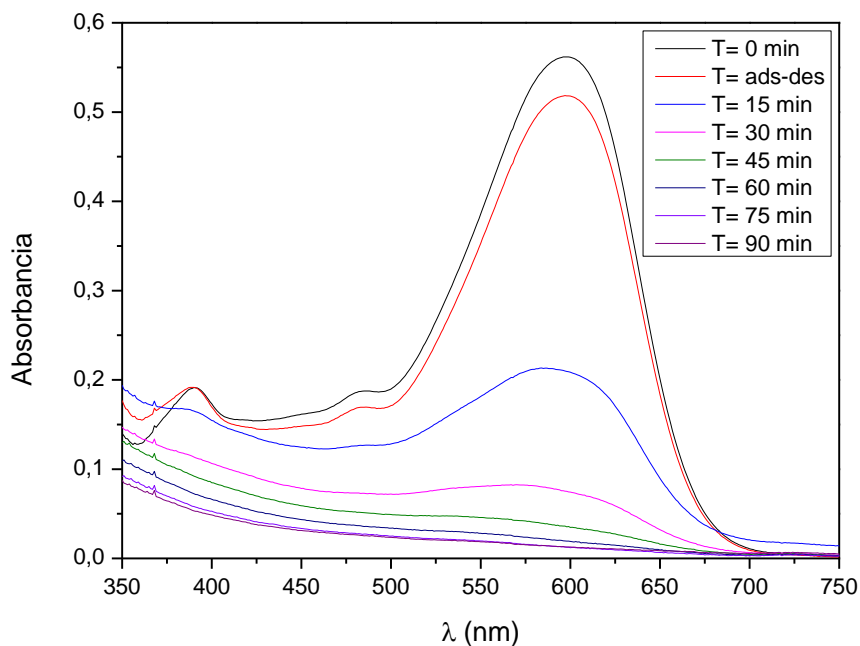


Figura 76. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF Fe-BTC/1%TiO₂.

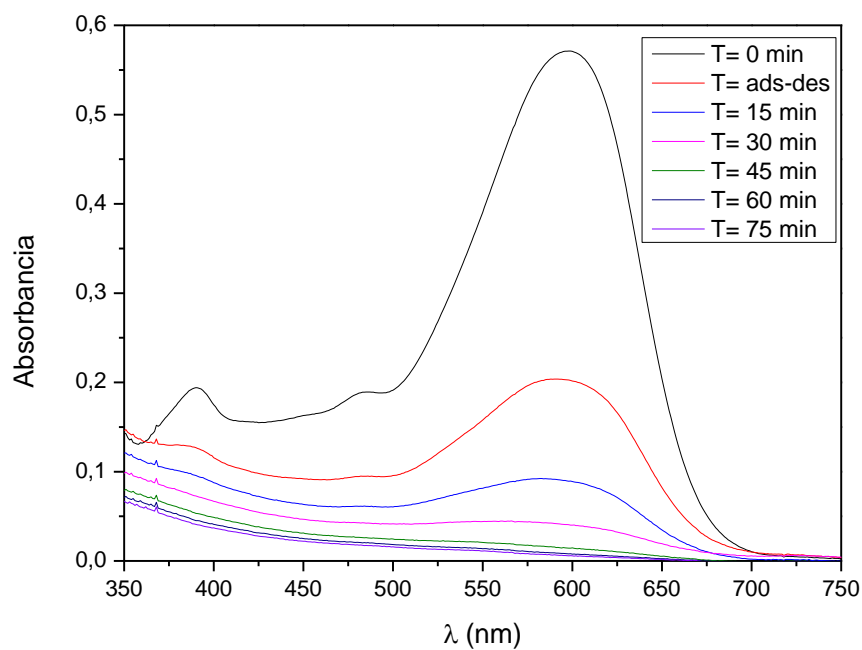


Figura 77. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF Fe-BTC/2.5%TiO₂.